

Numéro d'ordre : 40867

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

Université Lille I Sciences et Technologies

# Thèse

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur en Physique de l'Université Lille I

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Dans la spécialité Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère

## Étude théorique de l'interaction avec la surface de la glace de molécules halogénées d'intérêt atmosphérique

par

Laureline HORMAIN

Soutenue le 27 Septembre 2012 devant la commission d'examen :

M. I. Bernal-Uruchurtu, Professeur - Université Autonome de l'État de Morelos (Mexique)	Rapporteur
N. Halberstadt, Directrice de recherche - Université de Toulouse	Rapporteur
P. Larregaray, Chargé de recherche - Université de Bordeaux	Examineur
M. Monnerville, Professeur - Université Lille I	Directeur de thèse
D. Petitprez, Professeur - Université Lille I	Examineur
S. Picaud, Directeur de recherche - Université de Franche-Comté	Président du jury
C. Toubin, Maître de conférences - Université Lille I	Co-encadrante, Examineur

Numéro d'ordre : 40867

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

Université Lille I Sciences et Technologies

# Thèse

Présentée pour obtenir le grade de

Docteur en Physique de l'Université Lille I

École doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Dans la spécialité Optique et Lasers, Physico-chimie, Atmosphère

## Étude théorique de l'interaction avec la surface de la glace de molécules halogénées d'intérêt atmosphérique

**Theoretical study of the interaction with the ice surface of atmospherically relevant  
halogenated molecules**

par

Laureline HORMAIN

Soutenue le 27 Septembre 2012 devant la commission d'examen :

M. I. Bernal-Uruchurtu, Professeur - Université Autonome de l'État de Morelos (Mexique)	Rapporteur
N. Halberstadt, Directrice de recherche - Université de Toulouse	Rapporteur
P. Larregaray, Chargé de recherche - Université de Bordeaux	Examineur
M. Monnerville, Professeur - Université Lille I	Directeur de thèse
D. Petitprez, Professeur - Université Lille I	Examineur
S. Picaud, Directeur de recherche - Université de Franche-Comté	Président du jury
C. Toubin, Maître de conférences - Université Lille I	Co-encadrante, Examineur

**Étude théorique de l'interaction avec la  
surface de la glace de molécules  
halogénées d'intérêt atmosphérique**

23 octobre 2012

# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction</b>	<b>7</b>
<b>II</b>	<b>Développement théorique</b>	<b>14</b>
<b>1</b>	<b>Système étudié</b>	<b>15</b>
1.1	La surface de glace . . . . .	15
1.1.1	Généralités et contexte . . . . .	15
1.1.2	Modélisation . . . . .	19
1.2	La molécule de dichlore . . . . .	22
1.3	La molécule de chlorure de méthyle . . . . .	28
<b>2</b>	<b>Dynamique moléculaire classique</b>	<b>31</b>
2.1	Minimisation de la géométrie du système . . . . .	31
2.2	Équation de mouvement et algorithme . . . . .	34
2.2.1	Mouvement translationnel . . . . .	36
2.2.2	Mouvement rotationnel . . . . .	39
2.3	Description et étude du système . . . . .	47
2.3.1	Conditions périodiques . . . . .	47
2.3.2	Ensemble statistique de travail . . . . .	48
2.3.3	Notion de moyenne . . . . .	49



<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	2
2.4 Étapes préliminaires à la production . . . . .	50
2.4.1 Initialisation du système . . . . .	50
2.4.2 Thermostat et équilibration . . . . .	51
<b>III Construction de la surface d'énergie potentielle : l'interaction</b>	
<b>Cl<sub>2</sub>- glace</b>	<b>54</b>
<b>3 Conventions de notation</b>	<b>57</b>
<b>4 Surfaces d'énergie potentielle interne</b>	<b>60</b>
4.1 Surface d'énergie potentielle de la glace : le modèle TIP4P . . . . .	60
4.2 Surface d'énergie potentielle interne de Cl <sub>2</sub> . . . . .	62
<b>5 L'interaction Cl<sub>2</sub>-glace pour l'état fondamental</b>	<b>65</b>
5.1 La surface de potentiel de base : Semi-empirique . . . . .	66
5.1.1 La dispersion-répulsion . . . . .	66
5.1.1.1 La répulsion . . . . .	66
5.1.1.2 La dispersion . . . . .	67
5.1.2 L'électrostatique . . . . .	68
5.1.2.1 Formule . . . . .	68
5.1.2.2 Matrice du quadripôle . . . . .	72
5.1.3 Étude et validation de la surface de potentiel . . . . .	75
5.1.3.1 Calcul ab initio de référence et détection d'éventuels artefacts . . . . .	75
5.1.3.2 Résultats . . . . .	87
5.2 Nouveau développement . . . . .	94
5.2.1 Ajout de l'induction . . . . .	94

5.2.1.1	Développement théorique . . . . .	94
5.2.1.2	Résultat . . . . .	99
5.2.2	Ajustement de la surface de potentiel : Développement théorique .	103
5.2.2.1	Développement de la dispersion . . . . .	104
5.2.2.2	Fonction d'écrantage pour la répulsion . . . . .	104
5.2.2.3	Modèle de la pénétration de charge pour l'électrostatique	106
5.2.2.4	Écrantage de l'induction . . . . .	111
5.2.2.5	Ajout d'un <i>cut-off</i> sur l'électrostatique et l'induction. .	112
5.2.3	Ajustement de la surface d'énergie potentielle : les différentes étapes . . . . .	115
5.2.3.1	Ajustement sur la seule géométrie 1a . . . . .	115
5.2.3.2	Ajustement sur les géométries 1a et 1b . . . . .	123
5.2.3.3	Ajustement sur les géométries 1a, 1b et 1c . . . . .	134
5.2.3.4	Ajustement sur les géométries 1a, 1b, 1c et sur les 25 points supplémentaires . . . . .	140
5.2.3.5	Ajout du <i>cut-off</i> . . . . .	146
5.2.4	Test d'autres modèles pour modéliser les molécules d'eau . . . . .	155
5.2.4.1	Le potentiel TIP5P . . . . .	155
5.2.4.2	Le potentiel NE6 . . . . .	162
5.3	Conclusion . . . . .	168
<b>6</b>	<b>Surface d'énergie potentielle pour l'état excité</b>	<b>172</b>
6.1	Énergie potentielle interne de Cl <sub>2</sub> . . . . .	173
6.2	Surface d'énergie potentielle décrivant l'interaction Cl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O . . . . .	175
6.3	Résultats . . . . .	179
6.3.1	Calcul de référence . . . . .	179
6.3.2	Comparaison ab initio - surface de potentiel classique pour le dimère	180

6.3.3	Test . . . . .	181
<b>IV</b>	<b>Étude de différents systèmes</b>	<b>191</b>
<b>7</b>	<b>Étude de l'adsorption de Cl<sub>2</sub> sur la glace</b>	<b>192</b>
7.1	Minimisation . . . . .	192
7.1.1	Minimisation du dimère Cl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O avec cinq degrés de liberté pour Cl <sub>2</sub> . . . . .	192
7.1.2	Minimisation du système Cl <sub>2</sub> glace avec cinq degrés de liberté pour Cl <sub>2</sub> . . . . .	194
7.2	Dynamique de l'adsorption de Cl <sub>2</sub> sur la glace . . . . .	196
7.2.1	Adsorption à 190 K . . . . .	198
7.2.2	Adsorption à 235 K . . . . .	206
7.2.3	Conclusion . . . . .	210
<b>8</b>	<b>Étude de l'adsorption de CH<sub>3</sub>Cl sur la glace</b>	<b>212</b>
8.1	Adsorption sur la face basale . . . . .	218
8.1.1	Simulation avec deux molécules de CH <sub>3</sub> Cl rigides . . . . .	218
8.1.2	Simulation avec une seule molécule de CH <sub>3</sub> Cl rigide . . . . .	232
8.1.3	Simulation avec deux molécules de CH <sub>3</sub> Cl flexibles . . . . .	235
8.2	Adsorption sur la face prismatique . . . . .	243
8.3	Conclusion sur l'adsorption de CH <sub>3</sub> Cl sur la glace . . . . .	252

TABLE DES MATIÈRES	5
<b>V Conclusion</b>	<b>254</b>
<b>VI Annexes</b>	<b>259</b>
<b>9 Méthode d'ajustement de courbe</b>	<b>260</b>
<b>10 Calcul des forces</b>	<b>264</b>
<b>11 Coupe 2D de la surface de potentiel.</b>	<b>282</b>
11.1 Surface de potentiel empirique sans induction . . . . .	282
11.2 Surface de potentiel empirique avec induction . . . . .	283
11.3 <i>fit</i> SAPT 1 . . . . .	285
11.4 <i>fit</i> total 1 . . . . .	286
11.5 <i>fit</i> total 2 . . . . .	287
11.6 <i>fit</i> SAPT 2 . . . . .	289
11.7 <i>fit</i> total 3 . . . . .	290
11.8 <i>fit</i> total 4 . . . . .	291
11.9 <i>fit</i> total 5 . . . . .	293
11.10 <i>fit</i> total 6 . . . . .	294
11.11 <i>fit</i> SAPT 3 . . . . .	295
11.12 <i>fit</i> total 7 . . . . .	297
11.13 <i>fit</i> total 8 . . . . .	298
11.14 <i>fit</i> total 9 . . . . .	299
11.15 <i>fit</i> total 9 avec <i>cut-off</i> . . . . .	301
11.16 <i>fit</i> total 10 . . . . .	302
11.17 Surface de potentiel excité . . . . .	303
11.18 <i>Fit</i> TIP5P . . . . .	304

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	6
11.19 <i>Fit</i> NE6 . . . . .	306
<b>12 Paramètres de la surface d'énergie potentielle</b>	<b>307</b>
<b>13 Calcul d'erreurs</b>	<b>315</b>
<b>VII Bibliographie</b>	<b>317</b>

# **Première partie**

## **Introduction**

Depuis le premier signalement de la présence d'un trou dans la couche d'ozone au dessus de l'Antarctique en 1985 [1], l'intérêt suscité par l'interaction entre les particules de glace présentes dans l'atmosphère et les molécules halogénées ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{ClO}_2$ , CFCs, etc ...) n'a cessé d'augmenter [2].

Cet intérêt pour les molécules halogénées s'explique par le rôle de catalyseur joué par les radicaux  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ , ... dans, entre autres, les mécanismes de destruction de la couche d'ozone. [3] En effet, ces molécules, lorsqu'elles sont piégées sur et dans les nuages polaires stratosphériques, peuvent, par interaction avec le rayonnement solaire, produire des espèces radicalaires extrêmement réactives et destructrices [4]. Les radicaux ainsi formés interviennent dans de nombreux mécanismes réactionnels comme ceux décrits dans la figure 1 pour le cas de l'ozone [5–7]. Ces radicaux, principalement le chlore, peuvent aussi réagir avec d'autres espèces présentes dans l'atmosphère (tel que  $\text{CH}_4$  ou  $\text{NO}_2$ ) pour former des espèces inorganiques dite "réservoir" ( $\text{HCl}$ ,  $\text{ClONO}_2$ , ...) qui, après migration dans l'atmosphère, participeront à leur tour à divers mécanismes de réaction en chaîne complexes impliquant d'autres espèces radicalaires ou des processus de photodissociation (figure 2) [4, 7].

Mais l'intérêt pour les réactions photo-induites de molécules adsorbées sur une surface de glace ne se limite pas à la chimie de la haute atmosphère. D'autres milieux peuvent abriter de tels phénomènes (milieu biologique, milieu interstellaire : comètes, atmosphères d'autres planètes ...).

Les origines de ces molécules halogénées dans l'atmosphère sont très diverses. Elles peuvent être naturelles [6] : volcanisme, évaporation des océans, algues marines, combustion de matière organique ... Ou dues aux activités humaines [6, 8, 9] : CFCs, industrie, émissions dues à l'aviation, traitement de l'eau dans les piscines ... Toutes ces réactions impliquant des molécules halogénées ne pourraient avoir lieu, ou auraient un rendement beaucoup moins important, sans la présence de la glace qui joue à la fois un rôle de catal-

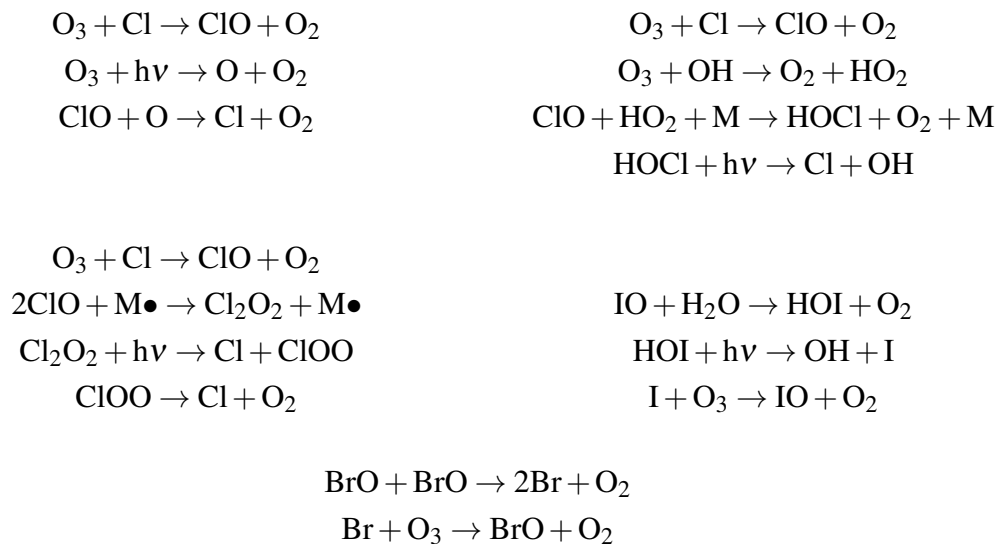


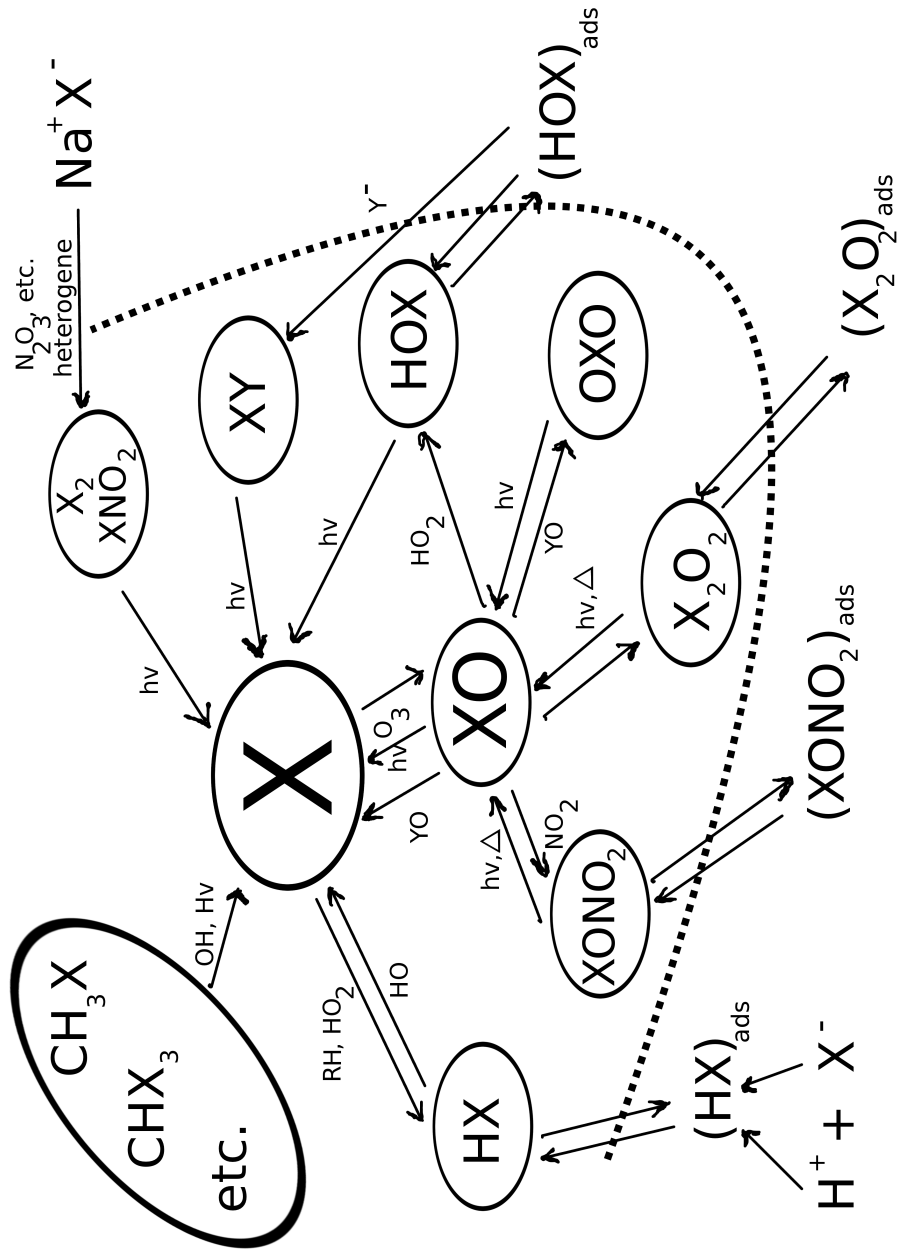
FIGURE 1 – Exemples de mécanismes de destruction de la couche d’ozone catalysés par des radicaux halogénés (Cl, Br et I) [3–5, 8]

yseur (rôle actif des molécules d’eau dans certains mécanismes de réaction) et de milieu réactionnel (effet de solvatation, ...) [10–12]. L’action de ces molécules de polluant avec les grains de glace (figure 3) peut se manifester sous différentes formes :

- Les interactions de nature physique : adsorption, diffusion, désorption, photodissociation, co-déposition, etc ...
- Les interactions de nature chimique : réaction acido basique, réaction d’oxydo-réduction, catalyse hétérogène, etc ...

Le principal phénomène qui nous intéresse est la photodissociation de molécules halogénées adsorbées à la surface de la glace. En effet, il a été montré que de telles réactions hétérogènes (figure 1) se déroulant en haute atmosphère permettaient d’expliquer une partie importante de la cinétique et du mécanisme des réactions liées à l’apparition du trou de la couche d’ozone au dessus de l’Antarctique [3, 13]. De même, une partie de la variation de la concentration en ozone dans l’Arctique semble liée à l’activité catalytique des halogènes dans le mécanisme de destruction de l’ozone [14, 15].





Voir la figure 19 de l'article : Monks (2005) [7]

FIGURE 2 – Diagramme simplifié illustrant le cycle des espèces halogénées dans la chimie atmosphérique (X et Y représentant F, Cl, Br ou I) [7]

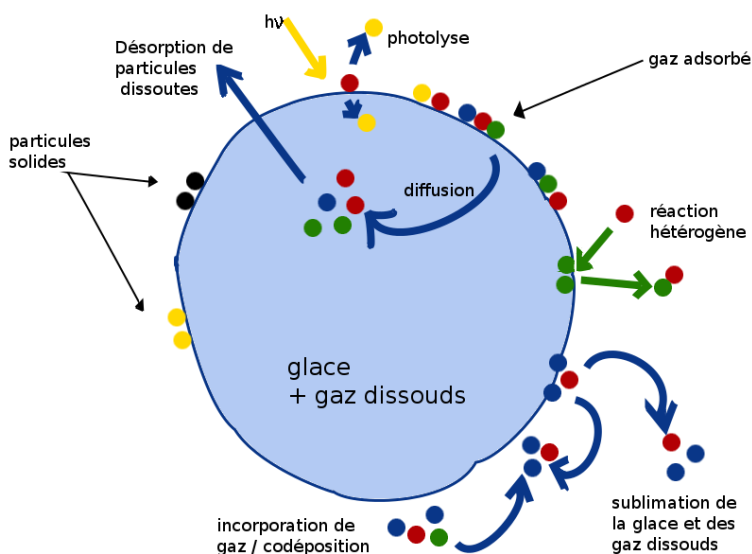


FIGURE 3 – Schéma illustrant les processus élémentaires pouvant se produire à la surface de la glace

Des études [6] ont montré que les espèces halogénées avaient une réactivité suivant l'ordre : I plus réactif que Br, plus réactif que Cl, plus réactif que F. Mais les études relatives à la composition en espèces halogénées de l'atmosphère nous donnent l'ordre d'abondance relative suivant : Cl est plus abondant que F qui est beaucoup plus abondant que Br qui est largement plus abondant que I (tableau 1). La comparaison entre la réactivité des espèces et leur abondance dans l'atmosphère nous amène à supposer que c'est principalement les espèces à base de chlore et de brome qui interviennent dans la destruction de l'ozone [16–18]. Ces dernières décennies, les recherches impliquant la chimie de la glace se sont surtout concentrées sur les molécules à base de brome (BrO, Br et HOBr). Néanmoins, une chimie liée aux radicaux Cl a été observée en Arctique [19, 20]. Les principales sources de ces atomes de Cl ont été identifiées comme étant  $\text{Cl}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{Cl}$  et dans une moindre mesure  $\text{BrCl} + h\nu \rightarrow \text{Br} + \text{Cl}$  [19, 21, 22]. La principale source par photodissociation de chlore d'origine naturelle est  $\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{Cl}$  [6, 7].

halogène	abondance des composés en ppb
F	1,8
Cl	3,8
Br	0,02
I	0,002

TABLE 1 – Abondance des composés halogénés dans la troposphère en partie par milliard [4]

La photodissociation de molécules halogénées en interaction avec des surfaces ou des molécules d'eau a fait l'objet de nombreuses études tant théoriques qu'expérimentales. Nous pouvons notamment citer les expériences menées par Yabushita et al. [23, 24] sur la photodissociation de  $\text{Cl}_2$  adsorbé sur la glace qui constituent un matériel de comparaison pour d'éventuelles études théoriques. La photodissociation de  $\text{Cl}_2$  a également été étudiée sur des surfaces tels que LiF [25]. La photodissociation de petits systèmes telles que des agrégats formés d'eau et de molécule halogénées a aussi été explorée. Citons en exemple la photodissociation d'hydrures d'halogène sur des nanoparticules de glace par Ončák et al. [26, 27].

Au sein du laboratoire PhLAM l'équipe de dynamique moléculaire théorique c'est penchée sur l'étude de molécule de type HX, X étant un halogène, impliquée dans différents types de systèmes. Ces molécules sont HCl (en phase gazeuse et adsorbée sur la glace [28–33]), HBr (en phase gazeuse et adsorbée sur des agrégats d'argon [34–38]) et HF (adsorbée sur la glace [30–33]). Le principal but de cette thèse est de réaliser les travaux préparatoires pour pouvoir réaliser une étude similaire de la photodissociation de  $\text{Cl}_2$ . Dans notre cas nous nous intéressons tout particulièrement à la photodissociation de cette molécule adsorbée sur une surface de glace car il existe des résultats expérimentaux (rapport de branchement, spectre à temps de vol) pour ce système, publiés en 2002 et 2003 par Yabushita et al. [23, 24]. Pour cela nous avons dû entreprendre la construction d'une surface d'énergie potentielle décrivant l'interaction entre la molécule de  $\text{Cl}_2$  et une

ou plusieurs molécules d'eau. Cette surface d'énergie potentielle a été construite de façon à ce qu'elle ne soit pas limitée à la modélisation de l'interaction entre  $\text{Cl}_2$  et une surface de glace. Elle peut, par exemple, servir à modéliser les interactions entre une molécule de  $\text{Cl}_2$  et une cage d'eau (clathrates) à l'intérieur de laquelle elle serait piégée. Ce dernier type d'étude sera mené par l'équipe de Nadine Halbertadt de l'université de Toulouse. Dans cette thèse nous nous intéresserons également à l'interaction entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  et la surface de glace en étudiant par dynamique classique l'adsorption de cette molécule sur la glace.

Dans la partie II, après avoir fait une brève description des systèmes choisis et exposé les résultats préexistants auxquels nous avons accès, nous allons exposer les différentes techniques qui vont nous permettre d'étudier d'un point de vue théorique ces systèmes. Nous aborderons la dynamique classique qui peut nous permettre d'obtenir un certain nombre d'informations telles que la géométrie d'adsorption et l'évolution de cette géométrie au cours du temps.

Dans la partie III nous aborderons le problème délicat de la construction d'une surface d'énergie potentielle "classique" pour le système  $\text{Cl}_2$  - glace, étape préliminaire nécessaire à toute simulation de dynamique classique ou semi-classique ou encore quantique. Nous nous attarderons en particulier sur la construction de la surface d'énergie potentielle représentant l'interaction entre la glace et  $\text{Cl}_2$  pour l'état fondamental et excité et sur les différentes étapes de cette construction.

Enfin, dans la dernière partie, nous traiterons des résultats que nous avons obtenus pour les systèmes glace -  $\text{Cl}_2$  et glace -  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

## **Deuxième partie**

### **Développement théorique**

# Chapitre 1

## Systeme étudié

### 1.1 La surface de glace

Sur Terre la glace est présente à toutes les altitudes dans l'atmosphère et sur la surface du globe. On la trouve sous forme de petits agrégats de glace cristalline ou amorphe ou sous forme condensée. On la retrouve entre autres dans la stratosphère où elle joue le rôle de catalyseur dans divers processus physico-chimiques [39, 40]. Mais elle est aussi présente dans le milieu interstellaire sous forme de grains ou sous forme de conglomeras comme dans les comètes [10–12, 40].

#### 1.1.1 Généralités et contexte

La glace peut se présenter sous différentes formes : amorphe [41] ou cristalline (de type cubique ou hexagonale). Cette glace peut se former de deux manières dans l'atmosphère [10, 42–44]. Le premier mode de formation se déroule dans les nuages et consiste en une condensation de vapeur d'eau autour d'un noyau de condensation. Ces microparticules, pouvant faire entre 0,1 et 1 micromètre, sont généralement formées d'une mixture de composés organiques et/ou inorganiques (sel de mer, sulfate, nitrate, matière carbonée,

poussières ...). L'autre chemin étant la condensation directe de gouttes d'eau dans une atmosphère très pure à une température inférieure à  $-40^{\circ}\text{C}$ . Les particules ainsi formées étant encore très petites, leur volume s'accroît par accréation de la vapeur d'eau autour du noyau/germe. Selon la température et les conditions de formation de la glace on peut obtenir de la glace amorphe ou des cristaux de type hexagonal ou cubique.

Dans l'atmosphère, il a été démontré que la forme la plus représentée est la glace de type hexagonale ( $I_h$ , dite de type II) [45]. Cette structure, issue d'études aux rayons X de cristaux de glace, a été proposée par Pauling [46] dans la première moitié du vingtième siècle et est basée sur l'arrangement des atomes d'oxygène dans une structure de type hexagonale de type wurtzite ( $\text{ZnS}$ ). C'est-à-dire dans une structure obtenue par un empilement de type A B A B de feuillets hexagonaux d'atomes d'oxygène et dont la moitié des lacunes tétraédriques sont occupées par des atomes d'oxygène. La structure finale obtenue comporte des cavités hexagonales alignées selon l'axe z. Dans ce cristal chaque atome d'oxygène est au centre d'un arrangement tétraédrique (figure 1.1) formé par les quatre atomes d'oxygène les plus proches. Les atomes d'hydrogène sont quant à eux présumés placés entre chaque paire d'oxygène de façon à assurer la cohésion de la structure par une alternance de liaisons hydrogène et covalentes. Les liaisons OH peuvent être répétées de façon périodique ("proton ordered") ou non ("proton disordered"). Ces deux types d'arrangement doivent dans tous les cas assurer que le moment dipolaire total du cristal reste nul (règle de Bernal-Fowler [47]).

Expérimentalement la structure de la glace est loin d'être aussi parfaite que celle décrite dans le modèle exposé précédemment. Les cristaux utilisés pour les expériences contiennent de nombreux défauts malgré le soin apporté à leur élaboration. Ces défauts se présentent sous plusieurs formes [48–50] :

- Les glissements de plan, ou dislocation, qui sont une déformation plastique du cristal résultant, comme son nom l'indique, d'un déplacement d'un plan du cristal par rap-

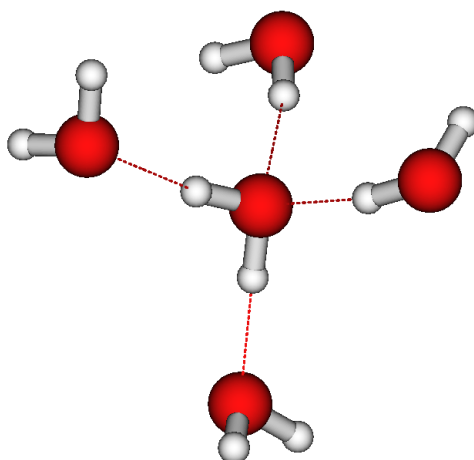


FIGURE 1.1 – Arrangement tétraédrique formant la structure de base d’un cristal  $I_h$

port à un autre.

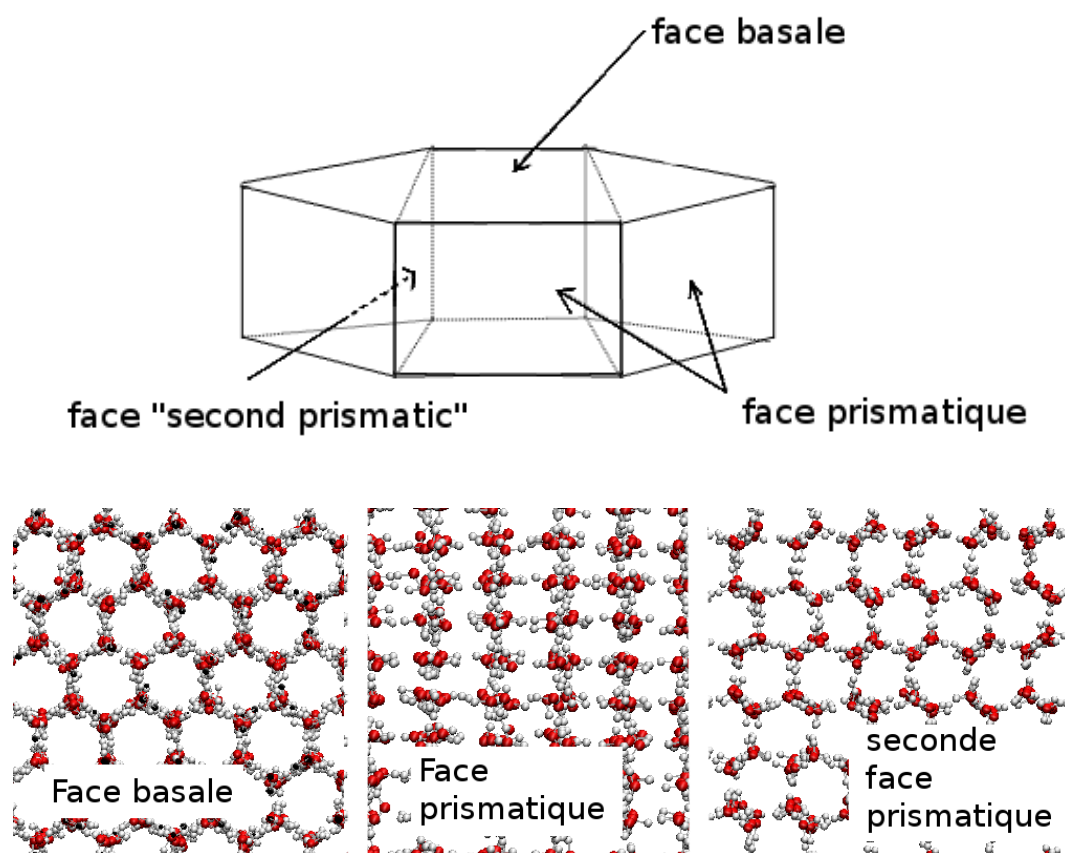
- Les défauts ponctuels comme les lacunes, formées par la défection d’une molécule dans la maille, ou les molécules interstitielles, résultant de l’insertion d’une molécule dans la maille.

Il existe d’autres défauts ponctuels comme l’insertion ou la substitution d’une molécule par une molécule non native du cristal (comme  $\text{OH}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) ou encore des défauts, dits de Bjerrum [47], résultant d’une violation des règles de Bernal-Fowler (dans le cas où on aurait deux ou aucun atome d’hydrogène entre deux atomes d’oxygène). Ces défauts ne sont pas sans incidence sur les propriétés observées [48, 51].

À la surface du cristal les molécules d’eau présentent des oxygène libres ou des liaisons H pendantes, c’est-à-dire des liaisons OH en surface ne participant pas à une liaison hydrogène avec une autre molécule, qui sont des sites idéaux pour l’interaction avec des molécules polaires, polarisables ou chargées [39, 52, 53]. Des études expérimentales, en infra-rouge (IR) notamment, ont montré que les groupements OH en surface ont des modes d’élongation très différent de ceux situés dans le “*bulk*” [54, 55]. L’étude de ces différences permet de caractériser la surface en nous donnant des informations structurelles (comme



les sites d'interaction) ou des énergies d'adsorption. D'autres études expérimentales (diffusion de neutrons [56], ellipsométrie [57,58], réflexion optique [59], diffraction de rayons X [60,61], diffraction d'électrons de basse énergie [62], spectroscopie vibrationnelle non linéaire [63], spectroscopie de génération de fréquences somme (SFG) [64,65], ...) ont mis en évidence la perte de la structure périodique à l'interface glace - gaz. Ce désordre, qui va en s'amenuisant lorsque l'on s'enfonce dans le cristal, existe sur une épaisseur allant en grandissant au fur et à mesure que l'on approche du point de fusion de l'eau, formant une couche quasi liquide et ce pour des températures très inférieures à la température de fusion de la glace cristalline. Cette couche quasi liquide se caractérise par un désordre relativement important sur une épaisseur de plusieurs feuillets sans toutefois atteindre le niveau de désordre existant dans une phase liquide. Cette couche peut être la cause d'une solvataion partielle des molécules adsorbées sur la surface voir d'une dissociation totale de l'entité chimique [66]. La prise en compte de ce désordre sur la surface et des conditions de formation de celle-ci joue un rôle très important sur la réactivité du système étudié. Les études théoriques ont quant à elles montré que le désordre a pour origine la rupture du réseau de liaisons hydrogène en surface ce qui entraîne une fragilisation de la structure dans cette partie du cristal de glace [57,67–69]. Il a en outre été démontré que ce désordre à la surface dépend de la surface que l'on expose (basal (0001), prismatique (10 $\bar{1}$ 0), seconde prismatique (11 $\bar{2}$ 0), ... voir figure 1.2) [70–72] et des méthodes et conditions de la simulation (surface de potentiel utilisée, modèle polarisable ou non, force à longue portée, ...) [50,57,69,73–76].

FIGURE 1.2 – Les différentes faces du cristal  $I_h$  de glace

### 1.1.2 Modélisation

Comme nous l'avons vu précédemment, la surface de glace que nous devons construire doit répondre à un certain nombre de règles prédéfinies concernant l'agencement des atomes. De plus, les contraintes imposées par les techniques de simulation que nous avons choisies d'utiliser (comme la périodicité du système afin d'éviter les problèmes de bord [77]) font que l'on travaille de fait avec des surfaces de glace "proton ordered", la cellule primitive d'une surface de glace "proton ordered" étant plus petite que celle d'une "proton-disordered". Enfin, la taille importante des systèmes étudiés (plus d'un millier de molécules d'eau) impose que la dynamique soit traitée de façon classique à l'aide de sur-

faces de potentiel semi empirique les plus simples possibles pour modéliser les interactions entre les molécules.

Pour construire notre surface de glace nous avons donc commencé par créer une cellule primitive respectant les règles de Bernal-Fowler [47], que nous avons répliquée dans les trois directions de l'espace. La boîte de simulation ainsi constituée doit être suffisamment grande ( $26 \text{ \AA} \times 31 \text{ \AA} \times 51 \text{ \AA}$  par exemple) pour que les molécules n'interagissent pas avec leur propre image et doit comporter suffisamment de feuillets (au moins 8 ou 10) pour que la glace garde une certaine structure au cours de la simulation. La géométrie des molécules d'eau dans cette boîte correspond à celle du modèle TIP4P [78–80] qui est le modèle que nous avons choisi pour modéliser la glace. La description de la géométrie et de la surface d'énergie potentielle définissant ce modèle sera détaillée dans le chapitre 4. De manière générale la surface de potentiel modèle choisie pour représenter les molécules d'eau doit être adaptée aux conditions dans lesquelles nous réalisons la simulation (température, pression, ...). Dans le cas de la simulation de l'interface entre la glace et la phase gaz la surface d'énergie potentielle choisie doit non seulement reproduire au mieux les propriétés générales du cristal (température de fusion, densité, diagramme de phase ...) mais il doit surtout reproduire de façon satisfaisante la couche quasi liquide formant l'interface. Il existe de nombreux modèles de potentiel pour décrire l'interaction entre les molécules d'eau en phase liquide (TIP3P [78], Dang93 [81], TIP4P [78], TIP4P/2005 [80], Dang97 [82], POL5 [83] ...) ou en phase solide (TIP4P/ice [79], TIP5P [84], NE6 [85] ...). Ces différents modèles peuvent être classés en plusieurs catégories : les modèles non polarisables et rigides, les modèles flexibles et les modèles polarisables (tableau 1.1). C'est la première catégorie de modèle d'eau qui est généralement préférée car elle donne des potentiels plus facilement paramétrisables et sa mise en œuvre pour des calculs parallèles est plus aisée [86]. Mais ce n'est pas la seule raison. Contrairement à ce à quoi l'on pourrait s'attendre, l'ajout de manière explicite de la polarisabilité ou le passage à un

modèle flexible n'apporte pas une grande amélioration aux résultats pour la phase liquide par rapport à l'augmentation du coup de calcul entraîné [79,86–88]. Différentes études ont été menées afin de déterminer quel type de potentiel donnait les meilleurs compromis pour décrire ces interactions dans le cas de l'interface entre la glace et la phase gaz [78,89,90]. Vega et al. [90] ont analysé et comparé avec les données expérimentales plusieurs propriétés calculées à l'aide de différents modèles de potentiel non polarisables utilisant des molécules rigides. Ces études ont permis d'établir un classement des performances de ces différents modèles pour décrire la glace. Ce classement désigne le potentiel TIP4P/2005 comme étant celui qui permet d'accéder à la meilleure description possible pour le plus grand nombre de propriétés.

	nombre de sites	type	réf.	moment dipolaire (phase gaz) (D)	moment dipolaire (phase liquide) (D)	température de fusion (K)	densité de l'eau liquide (g/cm <sup>3</sup> )	densité de la glace I <sub>h</sub> (g/cm <sup>3</sup> )
exp				1,85	2,6	273,15	0,999	0,917
SPC/E	3	R, NP	[91]	2,35	2,35	215	1,011	0,950
TIP3P	3	R, NP	[78]	2,35	2,35	146	1,017	0,947
TIP4P	4	R, NP	[78]	2,177	2,177	232	1,002	0,940
TIP4P/2005	4	R, NP	[80]	2,305	2,305	252	0,993	0,921
TIP4P/ice	4	R, NP	[79]	2,426	2,426	272,2	0,985	0,906
TIP4P/2005f	4	F	[87]	-	2,319	254	0,9977	0,961
Dang97	4	R, P	[82]	1,848	2,75	-	0,995	-
POL4D	5	R, P	[92]	1,85	2,61	260	-	0,918
TIP5P	5	R, NP	[84]	2,29	2,29	273,9	0,987	0,967
NE6	6	R, NP	[85]	1,89	1,89	273	1,001	0,917

TABLE 1.1 – Quelques exemples de modèles de potentiel utilisés pour décrire l'interaction eau-eau

(R = rigide, F = flexible, P = polarisable, NP= non polarisable)

## 1.2 La molécule de dichlore

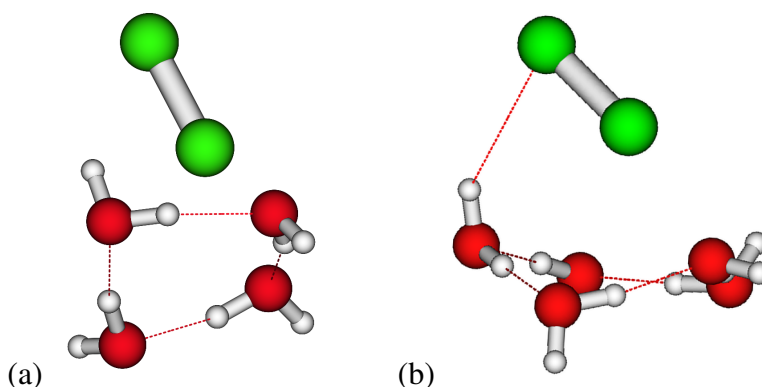
Nous avons vu dans l'introduction le rôle que jouent les molécules telles que  $\text{Cl}_2$  dans le processus de destruction de la couche d'ozone. L'intérêt de cette molécule, par rapport à d'autres espèces chimiques chlorées comme  $\text{HCl}$ , réside dans le fait que  $\text{Cl}_2$ , en phase gazeuse, absorbe dans les longueurs d'onde du visible [93, 94]. Cette absorption est continue entre 250 et 450 nm et correspond principalement à la première transition permise, c'est-à-dire à la transition entre l'état fondamental ( $X^1\Sigma_g^+$ ) et l'état excité  $C^1\Pi_{1u}$  [95–100]. Le spectre obtenu est sans structure car l'état d'arrivé est purement dissociatif. D'autres transitions sont possibles (principalement de  $X^1\Sigma_g^+$  vers  $B^3\Pi_{0+u}$ ,  $A^3\Pi_{1u}$ , mais aussi vers  $1_u$  (III,  $1^3\Sigma_{1u}^+$ ),  $1_u$  (IV,  $2^3\Sigma_u^+$ ) et  $1_u$  (V,  $1^3\Delta_u$ ) même si celles-ci sont pratiquement négligeables) et peuvent coupler entre elles, ou avec la principale transition, en fonction de la longueur d'onde avec laquelle la molécule est irradiée [101].

Il existe assez peu d'études théoriques et expérimentales sur cette molécule en interaction avec la glace. Néanmoins, les quelques études expérimentales existantes nous apprennent que  $\text{Cl}_2$  a une énergie d'interaction avec la surface relativement faible [102, 103] et désorbe à partir d'une centaine de kelvin [104, 105]. Pour une gamme de températures allant de 103 à 135 K des expériences de jet moléculaire sur de la glace cristalline de type I ont mis en évidence l'existence de deux types de sites d'adsorption. L'énergie de désorption correspondant à ces deux sites est de 0,24 et 0,31 eV [103]. De plus, l'interaction entre les molécules de  $\text{Cl}_2$  étant faible ces molécules ne forment pas de multi-couches lorsqu'elles s'adsorbent sur la surface de glace pour des températures de l'ordre d'une centaine de kelvin [103, 104]. Des études réalisées par Donsig et co. [106] ont montré que  $\text{Cl}_2$  pouvait réagir avec les molécules d'eau de la surface de glace à partir de 130 K pour former  $\text{HCl}$  et  $\text{HOCl}$ . Des études sur la dissociation de  $\text{Cl}_2$  dans l'eau liquide ont montrées que la réaction est réversible avec une faible barrière d'énergie [107, 108]. De plus la réac-

tion inverse (formation de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  à partir de  $\text{HCl}$  et  $\text{HOCl}$ ) est favorisée en milieux acide [108, 109].

Des calculs *ab initio* réalisés sur le dimère  $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  [110, 111] nous apprennent que la molécule de  $\text{Cl}_2$  est polarisée par la molécule d'eau mais qu'il n'y a quasiment pas de transfert de charge entre les deux. La liaison formée est appelée une liaison halogène [112]. La géométrie du dimère a été déterminée par des calculs *ab initio* et confirmée expérimentalement [111, 113] comme étant de symétrie  $C_s$ . Cette conformation correspond à une géométrie où l'axe de la molécule  $\text{Cl}_2$  interagit avec l'atome d'oxygène selon la direction de l'une des paires libres d'électrons de cet atome. D'autres calculs *ab initio* ont évalué l'énergie d'interaction de  $\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 4$  ou  $5$ , entre 0,12 et 0,17 eV [110, 114]. Les différentes structures correspondant à ces énergies ont été obtenues de plusieurs manières. Dans la référence [110] ces configurations proviennent d'une détermination de la géométrie la plus stable de l'agrégat, ainsi que de quelques isomères bas en énergie, obtenue à partir d'un grand nombre de configuration initiales. Dans la référence [114] la structure provient d'une optimisation de la géométrie de la molécule de  $\text{Cl}_2$  déposée au dessus d'un arrangement de quatre molécules d'eau extraites d'une surface de glace basale. Toutes ces structures laissent à penser que la molécule de  $\text{Cl}_2$  s'adsorbe préférentiellement sur la surface de façon à interagir à la fois avec un atome d'oxygène (selon une direction correspondant à celle d'une paire libre d'électrons sur cet atome, comme dans le cas avec une seule molécule d'eau) et une liaison OH pendante proche. Les géométries résultantes, figure 1.3, correspondent à des géométries où l'axe moléculaire est incliné par rapport à la normale au plan médian créé par les molécules d'eau.

L'état excité et le spectre d'excitation de valence du système  $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  ont été étudié par Hernández-Lamoneda et al. [113] et Franklin-Mergarejo et al. [115]. Le puits de potentiel correspondant au premier état excité qu'ils ont obtenu est beaucoup moins profond et se trouve à une distance intermoléculaire plus grande que pour l'état fondamental. En



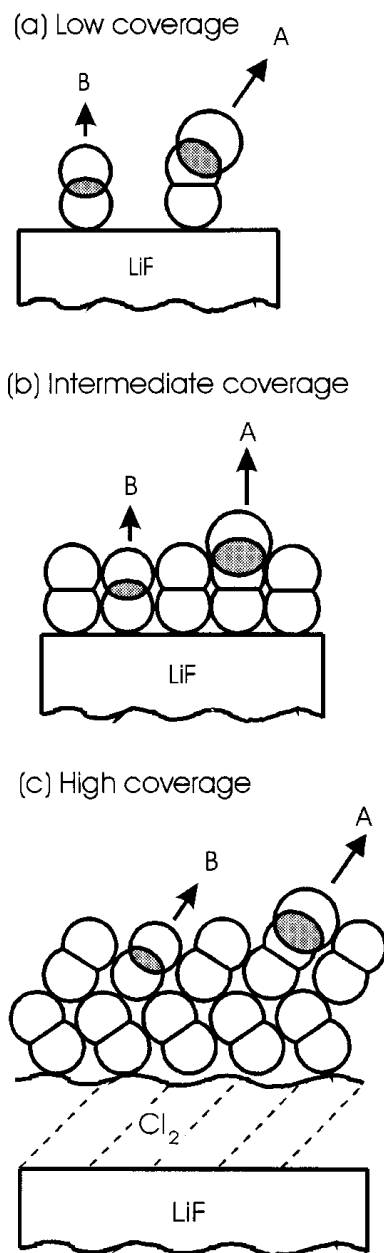
Voir figure 4 et 5 de l'article : Bernal-Uruchurtu et al. (2009) [110]

FIGURE 1.3 – Molécule de  $\text{Cl}_2$  interagissant avec 4 (a) et 5 (b) molécules d'eau [110]

revanche les états fondamental et excité partagent une forte dépendance en fonction de la distance chlore-chlore. Le calcul du spectre d'excitation montre l'existence d'un décalage vers le bleu du spectre par rapport à la molécule de  $\text{Cl}_2$  isolée. Néanmoins ce décalage est moins important que celui observé en solution aqueuse ou pour les clathrates [115, 116].

De nombreuses études ont montré que la photodissociation de  $\text{Cl}_2$  en phase gaz s'effectue de manière continue sur la majeure partie de la gamme de longueur d'ondes où la molécule absorbe [101, 117]. Ce processus peut conduire à la formation de deux types de radicaux Chlore. Ces radicaux consistent en un atome de chlore dans l'état fondamental  $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2})$ , noté tout simplement Cl, et un atome de chlore dans l'état excité  $\text{Cl}(^2\text{P}_{1/2})$ , noté  $\text{Cl}^*$ . En phase gaz le rapport de branchement  $\text{Cl}^*/\text{Cl}$  a été déterminé théoriquement et expérimentalement pour toute la gamme des longueurs d'onde d'absorption (tableau 1.2) [117]. La photodissociation du complexe  $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  isolé dans une matrice d'Argon a été étudiée expérimentalement par spectroscopie infra-rouge par Johnsson et al. au début des années 90 [118]. Leurs expériences ont montré que la photodissociation se faisait dans l'UV proche. Même si cette dissociation peut entraîner la formation d'un complexe  $\text{HOCl} - \text{HCl}$  ils estiment le taux de cette réaction très faible.

L'étude de la photodissociation de  $\text{Cl}_2$  adsorbée sur LiF [25], réalisée entre 25 et 70 K



Voir figure 15 de l'article : Giorgi et al. (2000) [25]

FIGURE 1.4 – Schéma illustrant de la structure d'absorption de Cl<sub>2</sub> sur LiF [25]



et à 351 nm, a permis de mettre en évidence l'existence de trois chemins de photodissociation pour ce système. Le principal chemin est la photodissociation directe d'une molécule de  $\text{Cl}_2$  adsorbée (appelé "channel B" dans leur article). Le second chemin apparaissant lors de ces expériences a été attribué à la photodissociation du complexe métastable  $\text{Cl}_2 \cdots \text{Cl}$  adsorbé ("channel A"). Le troisième chemin correspond au cas où un atome de chlore aurait perdu une partie de son énergie cinétique en entrant en collision avec une molécule de  $\text{Cl}_2$  ou la surface ("channel C"). Les rapports de branchement correspondant aux deux premiers mécanismes pour la longueur d'onde étudiée sont de 0,06 pour la photodissociation directe de  $\text{Cl}_2$  ("channel B") et de 0,013 pour la photodissociation de  $\text{Cl}_2 \cdots \text{Cl}$  ("channel A"). La distribution angulaire correspondante varie en fonction du taux de recouvrement et du chemin de dissociation considéré. Dans le cas d'un faible taux de recouvrement (voir figure 1.4) les chemins de dissociation donnent lieu à des angles différents. La distribution angulaire est maximale pour un angle de  $8^\circ$  avec la normale à la surface dans le cas de la photodissociation directe ("channel B") et de  $33^\circ$  pour la photodissociation de  $\text{Cl}_2 \cdots \text{Cl}$  ("channel A"). Dans le cas du "channel C" la distribution angulaire observée a un comportement similaire à celle observée pour le "channel B" mais la distribution obtenue est plus large car l'atome de chlore a subi une ou plusieurs collisions en quittant la surface. Dans le cas d'un taux de recouvrement moyen, c'est-à-dire dans le cas d'une monocouche de  $\text{Cl}_2$  adsorbée sur la surface de LiF, les deux chemins de photodissociation ont une distribution angulaire maximale pour une direction correspondant à la normale à la surface. Dans le cas d'un taux de recouvrement élevé, c'est-à-dire lorsque l'on est en présence d'une phase condensée de  $\text{Cl}_2$ , la distribution angulaire est maximale pour un angle de  $33^\circ$  pour tous les chemins de dissociation. Ces résultats donnent une idée de la structure de  $\text{Cl}_2$  adsorbée sur LiF (figure 1.4).

La photodissociation de  $\text{Cl}_2$  adsorbée à la surface de glace (cristalline et amorphe) a quant à elle été étudiée expérimentalement par Yabushita et ses collaborateurs [23, 24]

à plusieurs longueurs d'onde entre 300 et 414 nm et à une température de 90 K. Les techniques utilisées sont : la spectroscopie de masse (TOF), des spectres d'absorption infra rouge (IRA), par désorption à température programmée (TPD), par REMPI et par REMPI-TPPS. Selon ces expériences, la photodissociation de  $\text{Cl}_2$  sur la glace semble être indépendante de l'intensité du rayonnement, du taux de recouvrement de la surface par les molécules de polluant et de l'état du film de glace. De plus, d'après le spectre à temps de vol (TOF), il semble que la photodissociation de  $\text{Cl}_2$  adsorbée puisse être expliquée par l'existence de deux principaux chemins de photodissociation et, comme dans le cas de l'adsorption de cette molécule sur LiF, d'un troisième chemin de photodissociation correspondant à la dissociation de  $\text{Cl}_2 \cdots \text{Cl}$ . Ce dernier a un signal trop faible pour être étudié dans ces conditions expérimentales. Ce spectre peut être simulé à l'aide d'une combinaison de fonctions  $S_G$  et  $S_{MB}$  correspondant respectivement à une distribution gaussienne  $P_G(E_t)$  et une distribution d'énergie translationnelle de Maxwell-Boltzmann  $P_{MB}(E_t)$  où  $a$  est un coefficient et  $t$  le temps de vol des photo-fragments.

$$S(a, t) = aS_G(t) + (1 - a)S_{MB}(t)$$

$$P_G(E_t) = \left[ w(2\pi)^{1/2} \right]^{-1} \exp \left[ -2(E_t - \langle E_t \rangle)^2 / w^2 \right]$$

$$P_{MB}(E_t) = (k_B T_{trans})^{-2} E_t \exp \left[ -E_t / (k_B T_{trans}) \right]$$

Le principal chemin correspondant à la photodissociation directe de  $\text{Cl}_2$  (“channel B”), suit une distribution gaussienne correspondant à une énergie cinétique moyenne  $\langle E_t \rangle$  pour Cl de 0,38 eV et une variance calculée pour l'énergie (notée  $w$ ) de 0,37 eV. Pour  $\text{Cl}^*$   $\langle E_t \rangle$  est de 0,48 eV et  $w$  de 0,37 eV. Le second chemin de photodissociation apparaissant sur ce spectre et correspondant au “channel C” suit une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à une énergie cinétique moyenne  $2k_B T_{trans}$  de 0,13 eV pour Cl et  $\text{Cl}^*$ . La contribution de ce chemin compte pour une part allant de 35% dans le cas du spectre TOF

de Cl à 13% dans le cas de Cl\*. Le tableau 1.2 liste les rapports de branchement sur la gamme de longueurs d'ondes étudiées dans le cas où on se place dans l'approximation où, pour la contribution du "channel C", on choisit une valeur égale pour Cl et Cl\*. On peut constater qu'ils varient relativement peu et sont décroissants à la différence de la phase gaz. La différence très importante existant entre les deux phases nous montre que la présence de la surface joue un rôle très important dans le mécanisme de photodissociation.

longueur d'onde ( en nm)	adsorbé <sup>a</sup>	phase gaz <sup>b</sup>
300	0,30	0
325	0,29	0
351	0,29	0,003
400	0,24	0,429
414	0,15	0,66

<sup>a</sup>Yabushita et al. [23]

<sup>b</sup>Samartzis et al. [117]

TABLE 1.2 – Rapport de branchement Cl\*/Cl

### 1.3 La molécule de chlorure de méthyle

Le chlorure de méthyle est une molécule qui intervient dans la chimie atmosphérique et participe activement aux cycles des molécules halogénées [119]. Cette espèce est la principale source de Chlore d'origine organique dans l'atmosphère [120–122]. Dans la troposphère ce dernier se trouve à un taux de 0,54 partie par milliard en volume de Cl. Ce qui correspond à 45% du chlore organique. La durée de vie de cette molécule dans l'atmosphère étant supérieure à un an celle-ci a donc le temps de migrer dans la stratosphère et de participer au mécanisme de la destruction de la couche d'ozone.

Les sources à l'origine de cette molécule dans l'atmosphère sont très diverses. Parmi les sources naturelles nous pouvons citer les émissions volcaniques [123], les champignons

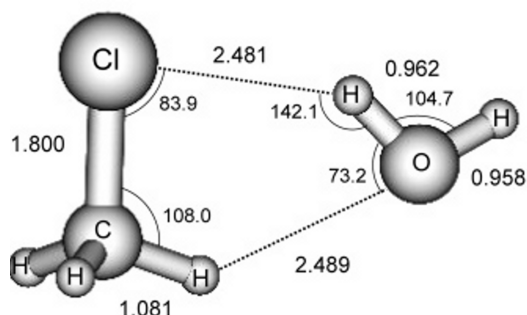
[124, 125], certaines plantes tropicales [126], la combustion de la biomasse [127, 128], les océans [123, 129, 130] et les zones côtières [131–133].

De par son intérêt dans la chimie atmosphérique cette molécule a été l'objet de nombreuses études. Dans le cas qui nous intéresse nous pouvons citer un certain nombre d'études théoriques et expérimentales relatives à l'interaction entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  et l'eau (eau liquide ou agrégats  $\text{CH}_3\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 1, 2, 3$  ou 13) ou avec différents types de surfaces (Cu, Pt, Ni, graphite, ...) [134–143].

La nature de la liaison  $\text{ClH}_2\text{CH}\dots\text{OH}_2$  a été étudiée en détails en raison de son importance dans la détermination d'un certain nombre de problèmes structurels en physique des matériaux, chimie et biochimie [137, 138]. Ces études, pour des composés tels que  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , ont conclu que cette liaison est très semblable à une liaison hydrogène  $\text{OH}\dots\text{O}$  et donne lieu à un transfert de la densité de l'oxygène vers les "paires libres" du chlore de la molécule acceptrice de proton. Le chlorure de méthyle est une molécule polaire avec un dipôle de 1,97 Debye selon l'axe C-Cl.

Les études théoriques et expérimentales sur les complexes  $\text{CH}_3\text{Cl}$  avec une ou plusieurs molécules d'eau [139–141] ont montré que les géométries les plus stables étaient celles où les molécules formaient un cycle (figure 1.5). Ces cycles contiennent au moins une liaison  $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCH}_2\text{Cl}$  et une liaison  $\text{HOH}\dots\text{ClCH}_3$ . Cette succession d'interaction entre des parties acceptrices de charge et d'autre donneuses de charge formant un cycle composé de liaisons hydrogènes et covalentes aide à stabiliser le système par un effet de coopération. Néanmoins ces liaisons sont plutôt faibles, environ 12 kJ/mol, [138, 139] pour le complexe avec une seule molécule d'eau en comparaison avec le dimère de l'eau, environ 21 kJ/mol [144, 145]. Dans le cas de deux molécules d'eau interagissant avec  $\text{CH}_3\text{Cl}$  l'énergie d'interaction totale s'élève à quelques dizaines de kJ/mol (entre 24 et 50 kJ/mol en fonction de la structure). On peut comparer cette énergie à celle du trimère de l'eau qui est d'une soixantaine de kJ/mol environ [144, 146] ou bien encore avec le système  $\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$

qui a une énergie comprise entre 18 et 37 kJ/mol pour ses conformations les plus stables [110]. Si l'on retire l'énergie d'interaction eau-eau et que l'on divise par le nombre de molécule d'eau formant réellement une liaison avec  $\text{CH}_3\text{Cl}$  on obtient à nouveau une énergie du même ordre de grandeur.



Voir figure 9 de l'article : Dozova et al. (2005) [139]

FIGURE 1.5 – Géométrie de l'état fondamental pour le complexe  $\text{CH}_3\text{Cl}\cdots\text{H}_2\text{O}$  [138,139]

L'interaction entre  $\text{CH}_3\text{Cl}$  et une surface d'eau liquide a aussi été étudiée de manière expérimentale et théorique [147, 148]. La première conclusion est que, contrairement aux cas de l'adsorption sur des surfaces métalliques telles que Cu [136], Pt [134] ou Ni [142], la molécule de chlorure de méthyle s'adsorbe de façon à ce que le groupement méthyle pointe vers la surface et le chlore vers la phase gaz. Ce résultat est cohérent avec les études précédentes [138–140] et d'autres études sur la nature des liaisons entre des molécules d'eau et  $\text{CH}_3\text{Cl}$  [143]. La faible interaction entre la molécule et l'eau fait qu'il y a assez peu d'incorporation de celle-ci dans le "bulk" et qu'il y a un désordre relativement important de l'orientation des molécules de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  adsorbées à l'interface gaz/liquide. Il est à noter également que la densité de molécules adsorbées à la surface est très faible et que le temps de résidence sur cette même surface est très court [147]; d'où une désorption fréquente de ces molécules. Les simulations ont évalué un temps de résidence moyen à la surface à 298K de 140 ps sur un run total de 10 ns.

## Chapitre 2

# Dynamique moléculaire classique

Dans cette thèse nous nous proposons de réaliser les travaux préparatoires à l'étude de la photodissociation de  $\text{Cl}_2$  sur la glace. Pour cela nous avons développé une surface d'énergie potentielle reproduisant l'interaction entre  $\text{Cl}_2$  et la glace. La création de cette surface est abordée de façon détaillée dans la partie III. Une fois cette surface d'énergie potentielle obtenue, nous pouvons passer à l'étude du système. Pour cela nous allons commencer par déterminer la géométrie d'équilibre de cette molécule sur la surface de glace. Cette première étape sera décrite dans la section 2.1 traitant de l'optimisation du système de façon numérique. La seconde étape consistera à étudier l'adsorption de cette molécule, ainsi que celle de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , sur la surface de glace à une température donnée. Celle-ci repose sur une simulation de dynamique moléculaire classique dont le principe est décrit dans les sections 2.2 à 2.4 de ce chapitre.

### 2.1 Minimisation de la géométrie du système

L'une des premières étapes à toute simulation faisant appel aux diverses méthodes de modélisation moléculaire (dynamique classique, dynamique quantique, calculs quantique ab initio et DFT) est la minimisation de l'énergie du système étudié. Dans le cas qui nous

intéresse cette étape consiste à déterminer la géométrie d'équilibre de la molécule étudiée sur la surface de glace à 0 K. La méthode que nous avons retenue est la méthode du gradient conjugué [149]. Cette méthode consiste à minimiser l'énergie d'interaction entre les deux entités considérées en fonction d'un certain nombre de degrés de liberté définis pour le système. Pour une diatomique, ce nombre est de six. On peut définir ces degrés de liberté de plusieurs façons. Soit en choisissant comme paramètres les coordonnées cartésiennes de chaque atome, soit en choisissant les coordonnées cartésiennes du centre de masse de la molécule  $(x, y, z)$ , l'orientation de celle-ci  $(\theta, \varphi)$  et la distance entre les deux atomes  $(r)$ . C'est cette dernière représentation qui a été choisie. Pour des raisons de commodité les paramètres internes à la molécule (la distance intramoléculaire  $r$  dans notre cas) peuvent être gelés au cours de la minimisation. La surface sur laquelle nous cherchons à obtenir la géométrie d'adsorption étant périodique nous pouvons réduire l'intervalle dans lequel nos variables vont être étudiées. Pour une adsorption sur une surface cristalline cela signifie généralement que l'on se contente d'explorer la surface de la cellule primitive qui sert à la définir. La méthode du gradient conjugué (algorithme 2.1) fait partie des méthodes demandant le calcul de la fonction à minimiser et de ses premières dérivées par rapport aux variables selon lesquelles on réalise la minimisation. La figure 2.1 illustre cet algorithme pour un cas 1D.

Cette méthode (décrite dans l'algorithme 2.1) repose sur le fait que les dérivées par rapport aux différentes variables du système de la fonction qui sert à décrire la surface de potentiel deviennent nulles lorsque l'on atteint l'un des extrema de la surface. Il peut être démontré que la direction qui nous mènera le plus vite vers un minimum est donnée par le vecteur  $g^{(k)}$  affecté du signe - et composé des dérivées partielles par rapport à toutes les variables. Pour effectuer ce type de minimisation on réalise au préalable un échantillonnage d'un nombre important de configurations initiales prises aléatoirement sur la surface de potentiel. Puis on descend, selon la direction définie en fonction de la dérivée, jusqu'au

minimum local le plus proche (algorithme 2.1). Le minimum absolu étant le point le plus bas de ces minima. Il est à noter que cette méthode ne permet que de “descendre” en énergie sur la surface de potentiel (voir l’illustration sur la figure 2.1).

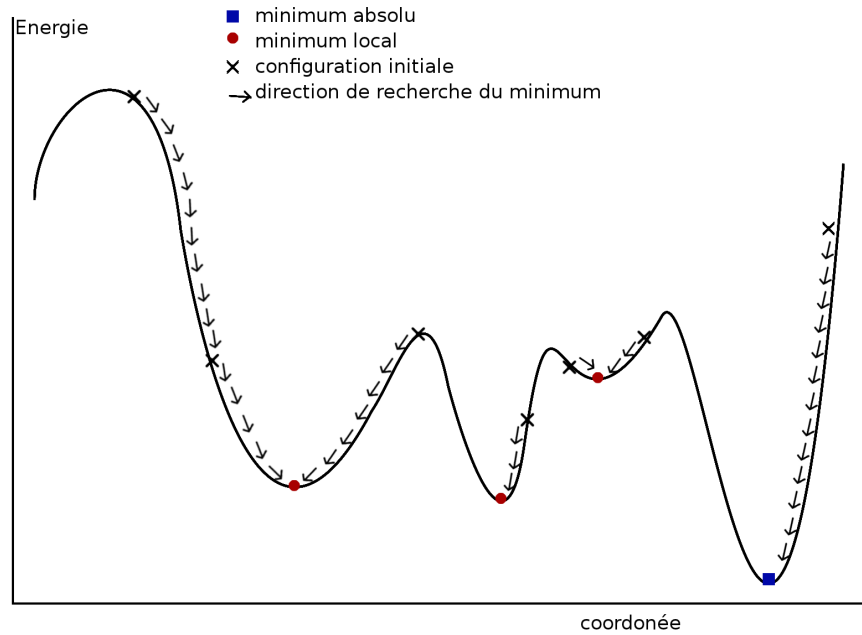


FIGURE 2.1 – Illustration en 1D de la méthode du gradient conjugué.

---

**Algorithme 2.1** Algorithme du gradient conjugué [150]

---

1. Choix d'un point de départ arbitraire  $x^{(0)}$  et de deux petits nombres positifs  $\varepsilon_1$  et  $\varepsilon_2$ . On pose  $k = 0$ .
  2. Calcul du gradient en ce point :  $g^{(k)}$  Arrêt du programme si  $\|g^{(k)}\| < \varepsilon_1$  Sinon on pose  $p^{(0)} = -g^{(0)}$  la direction initiale de recherche du minimum.
  3. Calcul de  $x^{(k+1)}$  dans cette direction et du gradient en ce point. ( $x^{(k+1)} = x^{(k)} + sp^{(k)}$  où  $s$  est une petite variation.)
    - (a) Arrêt du programme si  $\|x^{(k+1)} - x^{(k)}\| < \varepsilon_2$  ou si  $\|g^{(k+1)}\| < \varepsilon_1$ .
    - (b) Sinon on pose  $p^{(k+1)} = -g^{(k+1)} + p^{(k)} \frac{(g^{(k+1)})^t g^{(k+1)}}{(g^{(k)})^t g^{(k)}}$ , poser  $k = k + 1$  et retour à 3.
- 

Il n'est donc pas exclu que si l'échantillonnage est insuffisant, le minimum absolu ne



soit pas atteint au cours de la minimisation. Afin de contourner cet obstacle, tout en gardant un nombre raisonnable de configurations initiales à étudier, nous avons choisi d'utiliser la méthode suivante. Dans un premier temps on construit une surface de potentiel en fonction de deux variables ( $x$  et  $y$  par exemple) en minimisant l'ensemble des autres paramètres ( $\theta, \varphi, z$ ) pour chaque point de la surface ( $x, y$ ). La surface obtenue permet d'identifier les minima locaux de cette surface ainsi que sa topologie. Lorsque le système le permet, c'est-à-dire lorsque la surface de potentiel correspondante n'est pas trop coûteuse, ces minima locaux peuvent ensuite être utilisés comme points de départ pour réaliser une nouvelle minimisation, sur tous les degrés de liberté cette fois-ci.

La minimisation de  $\text{Cl}_2$  sur la surface de glace a été obtenue par cette méthode grâce au programme développé par P.N.M. Hoang et S. Picaud de l'Université de Franche-Comté et C. Toubin de l'Université de Lille I. Les résultats de cette minimisation seront discutés dans la section 7.1.

## 2.2 Équation de mouvement et algorithme

Le principal intérêt de la dynamique moléculaire est de pouvoir simuler l'évolution temporelle de grand système à  $N$  particules et à une température finie dont l'étude serait impossible par d'autre méthode. La dynamique de ces systèmes est décrite à l'aide d'un opérateur qui équivaut à la somme des énergies cinétiques et potentielles. Dans le cas de l'approche classique cet opérateur sert à écrire les équations du mouvement classiques relatives au système. Celles-ci peuvent s'écrire suivant plusieurs formalismes : Newton, Lagrange ou Hamilton [151]. Les différentes composantes de ces équations sont généralement exprimées en fonction des coordonnées  $q_k$  des particules étudiées et des moments  $p_k$  associés aux coordonnées de ces particules. Ces coordonnées peuvent être simplement décrites comme étant les coordonnées cartésiennes de chacun des atomes composant le

système. Mais, dans le cas où l'on étudie des molécules rigides, il peut s'avérer avantageux de séparer les variables du système en deux catégories. La première correspond au centre de masse de chaque molécule écrit en coordonnées cartésiennes et sert à caractériser la translation. La seconde comprend les angles décrivant l'orientation totale de la molécule dans le repère absolu. Dans le cas d'une molécule rigide, ces coordonnées peuvent ainsi être réduites à l'ensemble formé par les coordonnées du centre de masse et des angles servant à décrire l'orientation de la molécule.

L'une des manières la plus intuitive d'écrire l'opérateur servant à décrire le système est le Lagrangien où  $\mathcal{T}$  et  $\mathcal{V}$  sont respectivement les termes servant à décrire l'énergie cinétique et l'énergie potentielle.

$$\widehat{\mathcal{L}}(q, p) = \widehat{\mathcal{T}}(p) - \mathcal{V}(q)$$

L'équation du mouvement associée à cet opérateur est pour chaque coordonnée  $q_k$  associée à un degré de liberté  $k$  du système :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\delta L}{\delta \dot{q}_k} \right) - \left( \frac{\delta L}{\delta q_k} \right) = 0$$

De manière générale l'énergie cinétique est de la forme :

$$\widehat{\mathcal{T}}(p) = \sum_k \frac{p_k^2}{2m}$$

avec  $p_k$  l'impulsion associée à la coordonnée  $q_k$ .

L'énergie potentielle est quant à elle écrite comme étant la somme du potentiel due au

champs extérieur et des interactions à deux corps ( $n$  et  $m$  tel que  $n \neq m$ ), trois corps ( $n$ ,  $m$  et  $l$  tel que  $n \neq m \neq l$ ), ...

$$\mathcal{V}(q) = \mathcal{V}_{ext}(q) + \sum_{n>m} \mathcal{V}(q_n, q_m) + \sum_{n>m>l} \mathcal{V}(q_n, q_m, q_l) + \dots$$

On définit alors l'hamiltonien de la façon suivante.

$$\begin{aligned} \widehat{\mathcal{H}}(q, p) &= \sum_k \dot{q}_k p_k - \widehat{\mathcal{L}}(q, p) \\ &= \sum_k \dot{q}_k p_k - \left[ \sum_k \frac{p_k^2}{2m} - \mathcal{V}(q) \right] \\ &= \sum_k \frac{p_k^2}{2m} + \mathcal{V}(q) \end{aligned}$$

Les équations du mouvement associé à ce formalisme s'écrivent alors :

$$\begin{cases} \frac{\delta \widehat{\mathcal{H}}}{\delta p_k} = \dot{q}_k \\ \frac{\delta \widehat{\mathcal{H}}}{\delta q_k} = -\dot{p}_k \end{cases} \quad (2.1)$$

### 2.2.1 Mouvement translationnel

Si on considère le mouvement du centre de masse d'une molécule  $i$  en se plaçant dans un système de coordonnées cartésiennes  $r$ , les équations 2.1 sont strictement équivalentes au système d'équations défini par :

$$\begin{aligned}
 p_i &= m_i \dot{r}_i \\
 f_i &= -\nabla \mathcal{V} \\
 &= \dot{p}_i \\
 &= m_i \ddot{r}_i
 \end{aligned}
 \tag{2.2}$$

où  $\dot{r}$  est la vitesse,  $\ddot{r}$  l'accélération et  $f$  la force exercée par l'ensemble du système sur la molécule considérée.

La résolution de ce système d'équations se fait par l'intermédiaire d'algorithme d'intégration. La méthode que nous avons choisi d'utiliser fait appel à l'algorithme de Verlet [152]. Celui-ci est obtenu en réalisant un développement limité tronqué à l'ordre deux de  $r(t + \Delta t)$  (équation 2.3) et  $r(t - \Delta t)$  (équation 2.4). La vitesse est éliminée par addition des deux équations obtenues. On obtient alors une équation de propagation nécessitant la connaissance des positions et forces à l'instant  $t$  et de la position à l'instant  $t - \Delta t$  (équation 2.5).

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t) \Delta t + \frac{1}{2} a(t) \Delta t^2 + \dots \tag{2.3}$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t) \Delta t + \frac{1}{2} a(t) \Delta t^2 - \dots \tag{2.4}$$

La vitesse  $v(t)$  est obtenue en faisant la différence entre ces deux équations (équation 2.6). D'une façon similaire on obtient la force  $f(t)$  à partir du développement limité de  $v(t + \Delta t)$  et  $v(t - \Delta t)$ .

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2 f(t)}{m} \quad (2.5)$$

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.6)$$

$$a(t) = \frac{f(t)}{m} = \frac{v(t + \Delta t) - v(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.7)$$

Le principal inconvénient de cette méthode est qu'elle nécessite de stocker un nombre important de données à différents instants. Ce problème peut être contourné par l'utilisation d'une variante de cet algorithme : l'algorithme du "saute mouton" (*leap-frog* [153, 154]). Dans cette algorithme les positions sont propagées en  $t + \Delta t$  selon l'équation 2.3 ce qui nous permet de calculer les forces en  $t + \Delta t$  grâce à l'équation 2.2. La vitesse en  $t + \Delta t$  est obtenue grâce aux équations 2.8 et 2.9. Si on suppose que le pas de temps utilisé est suffisamment petit nous pouvons approximer la force en  $t + \frac{\Delta t}{2}$  à celle en  $t + \Delta t$ .

$$v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = v(t) + \frac{1}{2} \frac{f(t)}{m} \Delta t \quad (2.8)$$

$$v(t + \Delta t) = v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{1}{2} \frac{f\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)}{m} \Delta t \quad (2.9)$$

$$f\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = f(t + \Delta t)$$

L'algorithme de Verlet a de nombreux avantages. Il est compact à programmer, assure une réversibilité temporelle lors de la propagation ainsi que la conservation des moments et de l'énergie pour des pas de temps relativement longs.

L'étude de la molécule de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur la glace a été réalisé avec le logiciel GROMACS [155–158]. Ce logiciel peut utiliser différents types d'algorithme, dont une variation de l'algorithme de saute-mouton, pour intégrer les équations du mouvement de Newton [154].

L'étude de  $\text{Cl}_2$  a quant à elle été réalisée avec un code développé par P. N. M. Hoang, S. Picaud et C. Toubin.

### 2.2.2 Mouvement rotationnel

Dans le repère absolu le moment angulaire  $\sigma_i$  d'une molécule en rotation autour de son centre de masse s'écrit selon l'équation 2.10 où  $r_{ia}$  est la position du site  $a$  par rapport au centre de masse  $r_i$ ,  $p_{ia}$  le moment associé à la position  $r_{ia}$  et  $m_{ia}$  la masse associée au site  $a$  de la molécule.

$$\begin{aligned}\sigma_i &= \sum_a (r_{ia} - r_i) \wedge p_{ia} \\ &= \sum_{ia} m_{ia} (r_{ia} - r_i) \wedge \frac{d(r_{ia} - r_i)}{dt}\end{aligned}\tag{2.10}$$

Le moment de force  $\tau_i$  exercé sur la molécule  $i$  est la dérivée par rapport au temps du moment angulaire  $\sigma_i$ . Il s'écrit selon l'équation 2.11 où  $f_{ia}$  représente la force s'appliquant sur le site  $a$ .

$$\begin{aligned}\tau_i &= \dot{\sigma}_i \\ \tau_i &= \sum_a (r_{ia} - r_i) \wedge f_{ia}\end{aligned}\tag{2.11}$$

Dans le cas d'une molécule rigide, définir l'orientation de la molécule équivaut à définir les angles pour passer du repère absolu au repère lié à la molécule (figure 2.2). Les angles généralement utilisés sont les angles d'Euler (voir figure 2.3). Ces angles servent à la construction d'une matrice de passage  $\mathcal{A}$  définie de telle façon que pour tout vecteur  $e^{mol}$  défini dans le repère moléculaire son équivalent  $e^{abs}$  défini dans le repère

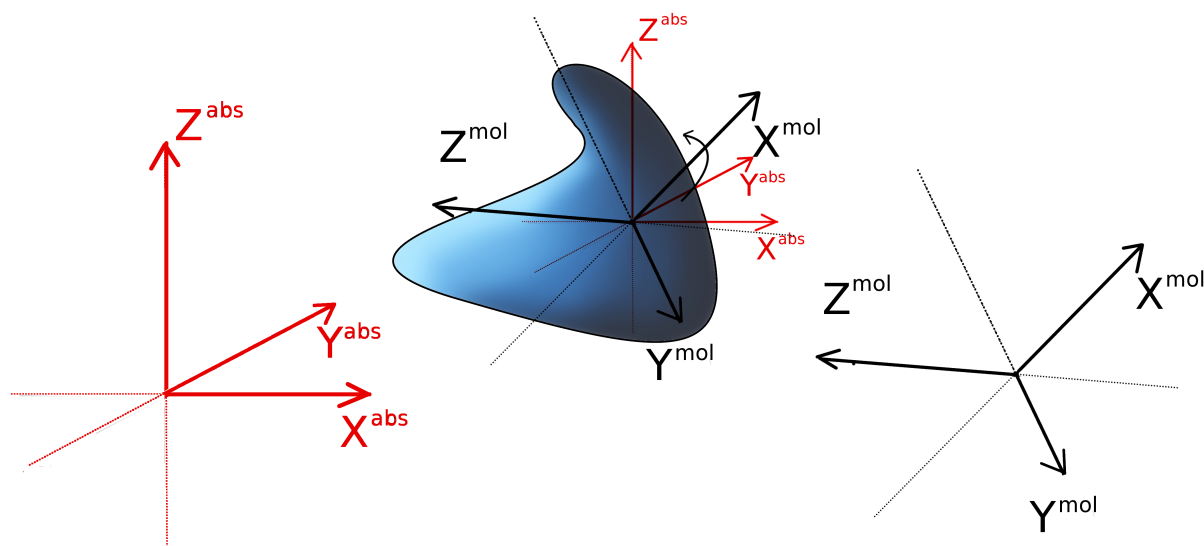


FIGURE 2.2 – Repère moléculaire et repère absolu

absolu est obtenu selon l'équation :

$$e^{mol} = \mathcal{A} \cdot e^{abs}$$

Les angles d'Euler peuvent être définis de différentes manières. Nous pouvons choisir de les définir en utilisant comme repère initial  $(x, y, z)$  un repère direct (c'est-à-dire suivant la règle de la main droite) ou un repère indirect (c'est-à-dire que l'on change le sens de l'un des axes du repère direct,  $(x, y, -z)$  par exemple). Nous pouvons également choisir d'effectuer toutes les rotations autour des axes du repère d'origine (rotation extrinsèque) ou nous pouvons faire ces rotations autour des axes du repère que nous obtenons après chaque rotation (rotation intrinsèque). La convention choisie pour définir les angles d'Euler peut être nommée en associant dans l'ordre où les rotations sont effectuées le nom des axes utilisés pour faire les rotations. Ici (figure 5.3) nous avons choisi la convention de rotation  $ZX_1Z_2$  avec des repères indirects pour définir les angles d'Euler. Cette convention signifie que nous effectuons une première rotation  $\varphi$  autour de l'axe  $z$  pour obtenir le

repère  $(x_1, y_1, z_1)$ . Puis nous faisons une rotation  $\theta$  autour de l'axe  $x_1$  pour obtenir le repère  $(x_2, y_2, z_2)$ . Et enfin nous effectuons une rotation  $\kappa$  autour de l'axe  $z_2$  pour obtenir le repère final  $(x_3, y_3, z_3)$ . La matrice de rotation correspondante est donnée par la relation :

$$\mathcal{A} = R_Z(\varphi) R_{X_1}(\theta) R_{Z_2}(\kappa)$$

où  $R_Z(\varphi)$  est la matrice décrivant la rotation d'angle  $\varphi$  autour de l'axe  $Z$  en dimension

3. La matrice de rotation que nous obtenons finalement est la suivante :

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} \cos \kappa \cos \varphi - \sin \kappa \cos \theta \sin \varphi & \sin \kappa \cos \varphi + \cos \kappa \cos \theta \sin \varphi & \sin \theta \sin \varphi \\ -\cos \kappa \sin \varphi - \sin \kappa \cos \theta \cos \varphi & -\sin \kappa \sin \varphi + \cos \kappa \cos \theta \cos \varphi & \sin \theta \cos \varphi \\ \sin \kappa \sin \theta & -\cos \kappa \sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}$$

Le choix d'une convention différente pour les rotations conduirait à une matrice différente.

Si le vecteur  $e^{mol}$  est invariant dans le repère moléculaire ce n'est pas le cas dans le repère absolu. Le vecteur  $e^{abs}$  est alors amené à varier en fonction de l'équation :

$$\dot{e}^{abs} = \dot{e}^{mol} + \omega^{abs} \wedge e^{abs} = \omega^{abs} \wedge e^{abs}$$

avec pour expression de la vitesse angulaire :

$$\omega^{abs} = \mathcal{A}^t \cdot \omega^{mol}$$



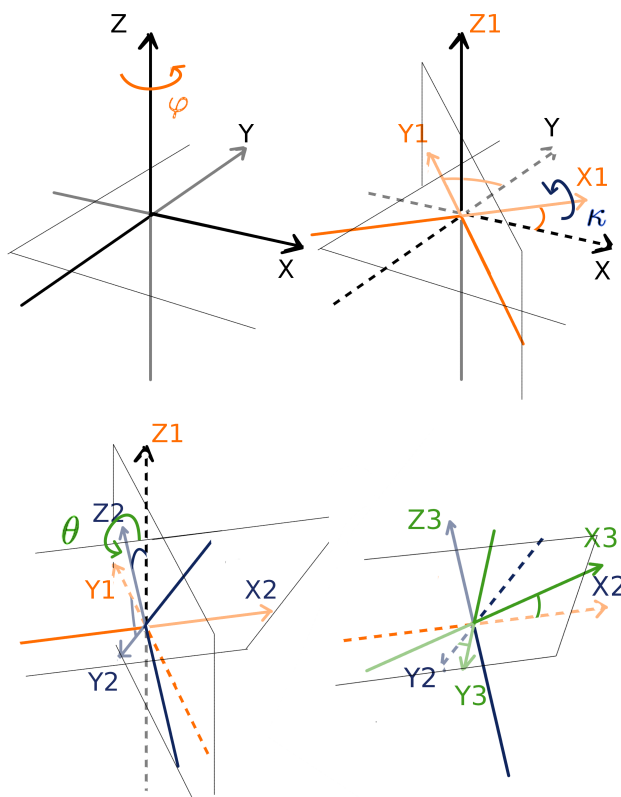


FIGURE 2.3 – Angle d’Euler (rotation ZYZ)

De même le moment de force  $\tau_i$  peut être défini dans le repère moléculaire par l’équation :

$$\tau^{mol} = \mathcal{A} \cdot \tau^{abs}$$

Le moment angulaire et la vitesse angulaire sont reliés par la relation 2.12 où  $I$  est le moment d’inertie.

$$\sigma = I \cdot \omega \tag{2.12}$$

Dans le repère moléculaire  $I^{mol}$  est défini de la façon suivante avec  $r_{ia_x}$ ,  $r_{ia_y}$ ,  $r_{ia_z}$  les composantes du vecteur  $r_{ia}$  dans le repère moléculaire selon  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement.

$$I = \begin{pmatrix} I_{xx} & I_{xy} & I_{xz} \\ I_{yx} & I_{yy} & I_{yz} \\ I_{zx} & I_{zy} & I_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

$$I_{xx} = \sum_a m_{ia} (r_{ia_y}^2 + r_{ia_z}^2)$$

$$I_{yy} = \sum_a m_{ia} (r_{ia_x}^2 + r_{ia_z}^2)$$

$$I_{zz} = \sum_a m_{ia} (r_{ia_x}^2 + r_{ia_y}^2)$$

$$I_{xy} = I_{yx} = - \sum_a m_{ia} r_{ia_x} r_{ia_y}$$

$$I_{xz} = I_{zx} = - \sum_a m_{ia} r_{ia_x} r_{ia_z}$$

$$I_{zy} = I_{yz} = - \sum_a m_{ia} r_{ia_z} r_{ia_y}$$

Il est d'usage d'exprimer  $\tau_i$  dans le repère moléculaire en fonction de  $\sigma_i^{mol}$  car le tenseur d'inertie  $I^{mol}$  est diagonal dans celui-ci. On obtient alors l'équation suivante :

$$\tau^{mol} = \dot{\sigma}^{mol} + \omega^{mol} \wedge \sigma^{mol}$$

On peut alors définir les composantes de la vitesse angulaire dans le repère moléculaire

grâce aux équations 2.14 à 2.16.

$$\dot{\omega}_x^{mol} = \frac{\tau_x^{mol}}{I_{xx}^{mol}} + \frac{I_{yy}^{mol} - I_{zz}^{mol}}{I_{xx}^{mol}} \omega_y^{mol} \omega_z^{mol} \quad (2.14)$$

$$\dot{\omega}_y^{mol} = \frac{\tau_y^{mol}}{I_{yy}^{mol}} + \frac{I_{zz}^{mol} - I_{xx}^{mol}}{I_{yy}^{mol}} \omega_z^{mol} \omega_x^{mol} \quad (2.15)$$

$$\dot{\omega}_z^{mol} = \frac{\tau_z^{mol}}{I_{zz}^{mol}} + \frac{I_{xx}^{mol} - I_{yy}^{mol}}{I_{zz}^{mol}} \omega_x^{mol} \omega_y^{mol} \quad (2.16)$$

Le dernier élément dont nous avons besoin pour pouvoir étudier ce système est un jeu d'équations de mouvement associé à la rotation du système, i.e. la matrice de passage  $\mathcal{A}$  entre le repère moléculaire et le repère absolu. Ces équations peuvent être directement écrites en fonction des angles d'Euler.

$$\dot{\phi} = -\omega_x^{abs} \frac{\sin \kappa \cos \theta}{\sin \theta} + \omega_y^{abs} \frac{\cos \kappa \cos \theta}{\sin \theta} + \omega_z^{abs} \quad (2.17)$$

$$\dot{\theta} = \omega_x^{abs} \cos \kappa + \omega_y^{abs} \sin \kappa \quad (2.18)$$

$$\dot{\kappa} = \omega_x^{abs} \frac{\sin \kappa}{\sin \theta} - \omega_y^{abs} \frac{\cos \kappa}{\sin \theta} \quad (2.19)$$

Celles-ci peuvent être résolues d'une manière similaire à celles décrivant le mouvement de translation du centre de masse. Néanmoins l'utilisation de fonction sinus au dénominateur dans les fonction 2.17 à 2.19 peut poser d'importants problèmes de divergence lorsque l'angle  $\theta$  s'approche des valeurs  $0 + k\pi$ . Une manière élégante de contourner ce problème a été proposé par Evans en 1977 [159]. Elle consiste en l'utilisation d'un quaternion  $\mathcal{Q}$  dont les quatre composantes sont reliés par une relation algébrique (formule 2.20) à la place des trois coordonnées servant à décrire l'orientation de la molécule. Le jeu de variables obtenu (équation 2.21) s'exprime en fonction des angles d'Euler et contient une variable redondante.

$$q_0^2 + q_1^2 + q_2^2 + q_3^2 = 1 \quad (2.20)$$

$$\mathcal{Q} = (q_0, q_1, q_2, q_3)$$

$$\begin{cases} q_0 = \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right) \cos\left[\frac{1}{2}(\kappa + \varphi)\right] \\ q_1 = \sin\left(\frac{1}{2}\theta\right) \cos\left[\frac{1}{2}(\kappa - \varphi)\right] \\ q_2 = \cos\left(\frac{1}{2}\theta\right) \sin\left[\frac{1}{2}(\kappa - \varphi)\right] \\ q_3 = \sin\left(\frac{1}{2}\theta\right) \sin\left[\frac{1}{2}(\kappa + \varphi)\right] \end{cases} \quad (2.21)$$

La matrice de passage s'écrit alors de la manière suivante

$$\mathcal{A} = \begin{pmatrix} q_0^2 + q_1^2 - q_2^2 - q_3^2 & 2(q_1q_2 + q_0q_3) & 2(q_1q_3 - q_0q_2) \\ 2(q_1q_2 - q_0q_3) & q_0^2 - q_1^2 + q_2^2 - q_3^2 & 2(q_2q_3 + q_0q_1) \\ 2(q_1q_3 + q_0q_2) & 2(q_2q_3 - q_0q_1) & q_0^2 - q_1^2 - q_2^2 + q_3^2 \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

Les équations de mouvement sont quant à elle définies grâce à l'équation 2.23.

$$\dot{\mathcal{Q}} = \begin{pmatrix} \dot{q}_0 \\ \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_0 & -q_1 & -q_2 & -q_3 \\ q_1 & q_0 & -q_3 & q_2 \\ q_2 & q_3 & q_0 & -q_1 \\ q_3 & -q_2 & q_1 & q_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \omega_x^{mol} \\ \omega_y^{mol} \\ \omega_z^{mol} \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

La résolution de ces équations différentielles se fait par un algorithme de saute mouton

modifié (Fincham 1981 [160]). Cette version de l'algorithme est basée sur une résolution en demi pas de temps ne nécessitant que le stockage de  $\tau^{abs}(t)$ ,  $\mathcal{Q}(t)$  et  $\sigma^{abs}(t)$ . La première étape consiste à calculer le moment angulaire en  $t + \frac{\Delta t}{2}$  grâce à l'équation 2.24 où le moment des forces  $\tau^{abs}$  est calculé selon l'équation 2.11. À partir de ce résultat on peut calculer la vitesse angulaire en  $t + \frac{\Delta t}{2}$  en utilisant l'équation 2.25. La vitesse angulaire nous permet de calculer la quantité  $\dot{\mathcal{Q}}$  et de la propager en  $t + \frac{\Delta t}{2}$  grâce à l'équation 2.23. Nous pouvons alors déterminer  $\mathcal{Q}$  en  $t + \frac{\Delta t}{2}$  puis  $\mathcal{A}$ ,  $f$  et  $\tau$  à ce même temps. Nous pouvons alors répéter la procédure pour propager les différentes grandeurs de  $t + \frac{\Delta t}{2}$  à  $t + \Delta t$ .

$$\sigma^{abs}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \sigma^{abs}(t) + \frac{\Delta t}{2} \tau^{abs}(t) \quad (2.24)$$

$$\omega^{mol}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = I^{mol^{-1}} \cdot \mathcal{A}(t) \cdot \sigma^{abs}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (2.25)$$

$$\mathcal{Q}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathcal{Q}(t) + \frac{\Delta t}{2} \dot{\mathcal{Q}}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right)$$

Cet algorithme est suffisamment stable et précis pour des pas de temps raisonnablement longs. Néanmoins la pratique fait que les équations doivent être approximées. Il est alors nécessaire de re-normaliser les quaternions, en général à chaque pas de temps, à l'aide de l'équation 2.20.

Dans le cas d'une molécule non rigide on doit prendre en compte le mouvement de chaque atome du système. Ce qui signifie que l'on doit étudier les mouvements translationnels pour chacun d'entre eux. Pour les simulations avec des molécules flexibles les interactions liées, c'est-à-dire les liaisons covalentes, au sein de la molécule sont représentées par une surface de potentiel différente des interactions non liées. Ces surfaces sont généralement des surfaces de potentiels harmoniques ou anharmoniques (type potentiel de Morse).

L'intégrité des molécules lors des simulations avec des molécules rigides ou en partie

flexibles, c'est-à-dire dont certains paramètres sont contraints comme les liaisons contenant des hydrogènes par exemple, est assuré par l'utilisation de contraintes sur les angles et les liaisons. Ces contraintes ont pour but de garder les paramètres structurels de la molécule constants au cours de la simulation. Elles sont incluses dans des algorithmes d'intégration comme SHAKE [161, 162] ou LINCS [163]. Ces algorithmes sont basés sur des méthodes en deux étapes. La première, commune aux deux algorithmes, consiste à effectuer une propagation non contrainte des équations de mouvement de l'ensemble des particules composant le système. Cette étape est suivie d'une seconde qui consiste à corriger les positions des différents éléments en fonction des distances ou des angles imposés du système. Cette seconde étape diffère selon l'algorithme utilisé.

## 2.3 Description et étude du système

### 2.3.1 Conditions périodiques

Les capacités de stockage et de calcul actuelles ne permettant pas de simuler des systèmes avec un nombre de particules très élevé ou avec des boîtes de taille "infinie" les simulations sont effectuées avec des systèmes de taille réduite (jusqu'à quelques milliers d'atomes ou de molécules dans des boîtes dont la plus grande dimension ne dépasse pas quelques dizaines de nm). Travailler avec des boîtes de petite taille peut poser un certain nombre de problèmes. Le plus important d'entre eux étant les effets de bord. Néanmoins ce problème peut être contourné en introduisant des conditions périodiques (figure 2.4), c'est-à-dire en reproduisant la boîte à l'identique dans toutes les dimensions de l'espace [77]. Le système obtenu peut alors être envisagé comme un réseau quasi infini pour lequel la boîte de simulation serait considérée comme la cellule primitive. Notons toutefois que la boîte de simulation doit contenir un nombre significatif de particules pour que les études statistiques aient un sens.

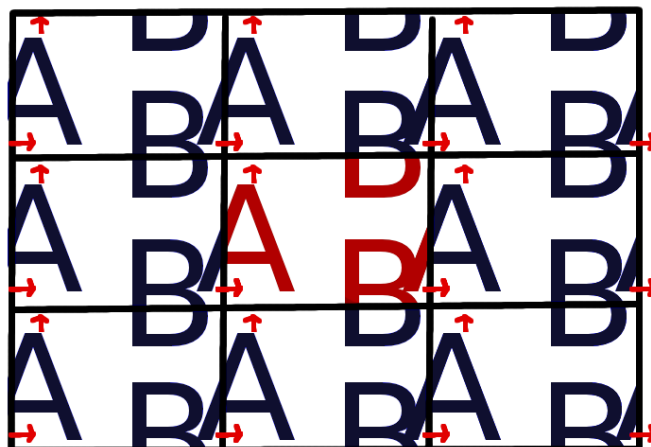


FIGURE 2.4 – Conditions périodiques

### 2.3.2 Ensemble statistique de travail

La plupart des ensembles utilisés fixe l'un des paramètres extensifs du système (en général le nombre de particules  $N$  ou le volume  $V$ ) pour limiter la taille de celui-ci. L'ensemble que nous avons choisi d'utiliser pour toutes nos simulations est l'ensemble canonique NVT. L'utilisation d'un tel ensemble impose l'utilisation d'un thermostat (section 2.4.2) pour maintenir la température du système constante. Cet ensemble permet également de contraindre certains degrés de liberté supplémentaires (énergie cinétique totale, certaines énergies de liaisons bien choisi ...) dans le cas où l'on ajoute certaines contraintes au système, comme un moment cinétique total nul.

Il existe d'autres ensembles comme le grand canonique  $\mu VE$ , l'isobare-isotherme constant (NPT), le micro-canonique (NVE) ... Ce dernier est équivalent aux système NVT dans la limite thermodynamique dans le cas où l'on choisit une énergie totale du système pour l'ensemble NVE cohérente avec la température du système NVT. Le lien entre les deux systèmes est assuré par le théorème de l'équipartition de l'énergie.

### 2.3.3 Notion de moyenne

La dynamique moléculaire permet d'obtenir une description au niveau microscopique du système étudié. Toutefois l'étude de ces systèmes a un intérêt supplémentaire si l'on peut comparer les résultats obtenus avec des grandeurs issues de l'expérience. De telles grandeurs macroscopiques (température, énergie, ...) peuvent être déduites d'un ensemble microscopique grâce à la physique statistique [164, 165].

De manière générale une observable instantanée  $\mathcal{A}$  d'un système à  $N$  particules dans un état donné  $\Gamma(t)$  de l'espace des phases peut être écrite comme étant une fonction  $\mathcal{A}(\Gamma(t))$ . Le système évoluant au cours du temps, il semble naturel d'associer la variable macroscopique observé  $\mathcal{A}_{obs}$  à la moyenne temporelle de l'observable  $\mathcal{A}(\Gamma(t))$  sur un temps d'observation total  $\tau_{obs}$  infini.

$$\mathcal{A}_{obs} = \langle \mathcal{A}(\Gamma(t)) \rangle_{temps} = \lim_{\tau_{obs} \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau_{obs}} \int_0^{\tau_{obs}} \mathcal{A}(\Gamma(t)) dt$$

De par sa nature, la dynamique moléculaire nous permet d'accéder directement à l'évolution temporelle des propriétés du système. Ce qui nous permet de nous affranchir des moyennes d'ensemble calculées habituellement en mécanique statistique. La dynamique s'effectuant par itération successive avec un pas de temps  $\tau$  nous pouvons réécrire l'équation précédente à l'aide du principe ergodique de la manière suivante.

$$\mathcal{A}_{obs} = \langle \mathcal{A}_{ensemble} \rangle = \langle \mathcal{A} \rangle_{temps \rightarrow \infty} = \frac{1}{\tau_{obs}} \sum_{\tau=1}^{\tau=\tau_{obs}} \mathcal{A}(\Gamma(t)) dt$$

La fiabilité de cette approche repose entièrement sur le fait que la simulation doit être reproductible, indépendante des conditions initiales et suffisamment longue pour décrire



un nombre suffisant d'états de l'espace des phases pour que la statistique soit correcte.

## 2.4 Étapes préliminaires à la production

### 2.4.1 Initialisation du système

Avant de commencer toute simulation proprement dite il est nécessaire de préparer le système. Tout d'abord il convient de définir les conditions initiales pour chacune des grandeurs nécessaires à la simulation (positions et vitesses [166]). Les positions peuvent être initialisées de différentes manières. Soit par une distribution aléatoire des positions des centres de masses et des orientations des molécules (dans le cas de simulation de gaz ou de liquides). Soit en positionnant les molécules sur les sites d'une maille cristalline connue (cubique, hexagonale, cubique face centrée ...) l'orientation des molécules étant définie de manière ordonnée ou aléatoire. Soit en prenant la géométrie d'équilibre issue d'un calcul de minimisation. Néanmoins il faut être prudent avec les deux premiers cas de figure. En effet ceux-ci peuvent conduire à des configurations non physiques comme des recouvrements entre différentes molécules.

Les vitesses peuvent elles aussi être initialisées de différentes manières. Cependant la distribution obtenue doit remplir certaines conditions. Tout d'abord le moment total doit être nul (équation 2.26).

$$\sum_i m_i v_i = 0 \quad (2.26)$$

Ensuite l'énergie cinétique du système doit être en accord avec les conditions thermodynamiques que l'on veut imposer au système (température ou énergie totale constante selon l'ensemble statistique de travail choisi). Dans le cas où l'on travaille dans un en-

semble à température constante les vitesses translationnelles et angulaires doivent obéir respectivement aux équations 2.27 et 2.28 (où  $d^T$  et  $d^R$  représentent le nombre de degrés de liberté translationnels et orientationnels du système).

$$\frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2 = \frac{d^T}{2} N k_B T \quad (2.27)$$

$$\frac{1}{2} \sum_i \omega_i \cdot I \cdot \omega_i = \frac{d^R}{2} N k_B T \quad (2.28)$$

L'une des manières les plus communément utilisées pour obtenir ce résultat est de choisir la distribution de vitesses de manière aléatoire en suivant une loi statistique (gaussienne, Maxwell-Boltzmann . . .). Dans le cas des vitesses angulaires on peut également faire le choix de les initialiser à zéro. La distribution se faisant alors lors de la phase d'équilibration.

## 2.4.2 Thermostat et équilibration

Le système obtenu lors de l'initialisation est rarement équilibré. Il est donc nécessaire de recourir à une équilibration de celui-ci afin de l'amener à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire amener les grandeurs qui servent à le définir à un équilibre prédéfini correspondant au choix de l'ensemble statistique dans lequel nous avons décidé de travailler. L'équilibration est finie lorsque le système a perdu toute mémoire des conditions initiales et que l'ensemble des paramètres de contrôle du système est stabilisé autour d'une valeur moyenne. Ces paramètres peuvent être la température, la pression instantanée, l'énergie potentielle, les paramètres d'ordres dans le cas des systèmes structurés . . .

Dans le cas où la simulation est faite dans un ensemble NVT le système doit être couplé à un thermostat lors de la phase d'équilibration et parfois de la production. Lors de l'équilibration ce thermostat sert à réaliser la thermalisation du système. Cette mise

en température peut être brutale ou réalisée par paliers successifs. Durant cette phase, l'énergie cinétique associée aux mouvements de translation doit être à peu près égale à l'énergie cinétique correspondant aux mouvement de rotation. Pour la phase de production le rôle du thermostat est de maintenir la température du système constante. Au cours de cette phase le système est libre d'évoluer et le thermostat est appelé moins fréquemment que dans la phase d'équilibration.

Il existe de nombreux types de thermostat. Ceux que nous avons utilisés sont le thermostat Nose-Hoover [167, 168] de type Lagrangien étendu et un thermostat qui consiste en une variation du thermostat de Berendsen avec un terme additionnel stochastique qui assure une distribution des énergies cinétiques correcte [169]. Ce dernier, implémenté dans le programme GROMACS et dans le code de P. N. M. Hoang et S. Picaud, est le "Velocity rescaling" [170, 171].

Dans le thermostat de Nose-Hoover la température totale du système  $T$  est déduite des équations 2.27 (pour la définition de  $T^T$ ), 2.28 (pour la définition de  $T^R$ ) et 2.29.

$$T(t) = \frac{d^T T^T(t) + d^R T^R(t)}{d^T + d^R} \quad (2.29)$$

Le thermostat est introduit dans les équations de mouvement de translation selon l'équation 2.30 où  $\chi$ , le coefficient de friction, est régi par l'équation 2.31,  $\tau_T$  et  $T_{ext}$  étant respectivement une constante de temps spécifique à la mise en température et la température finale désirée.

$$\frac{dv(t)}{dt} = \frac{f}{m} - \chi(t) v(t) \quad (2.30)$$

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_T^2} \left( \frac{T}{T_{ext}} - 1 \right) \quad (2.31)$$

Tout comme les équations de mouvement le coefficient de friction est propagé par un algorithme de Verlet leap-frog.

$$\begin{aligned}\chi\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) &= \chi\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{\tau_T^2} \left(\frac{T}{T_{ext}} - 1\right) \\ \chi(t) &= \frac{1}{2} \left[ \chi\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \chi\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \right] \\ v\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) &= v\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \left[ \frac{f(t)}{m} - \chi(t)v(t) \right]\end{aligned}$$

Le terme correctif fonction de  $\chi(t)$  assure le réajustement des vitesses en fonction de la vitesse au demi pas de temps précédent. Une modification similaire est appliquée aux équations de mouvement rotationnel. Les modifications sur les vitesses dues au thermostat n'interviennent qu'aux pas de temps fixé par la constante  $\tau_T$  pour imposer au système une énergie cinétique correspondant à un état thermique donné.

## **Troisième partie**

### **Construction de la surface d'énergie potentielle : l'interaction Cl<sub>2</sub>- glace**

# Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment l'étape déterminante pour réaliser un calcul de dynamique moléculaire (chapitre 2) est l'obtention d'une surface d'énergie potentielle (SEP) d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface de glace. Cette SEP est très importante car elle intervient à de nombreuses étapes de la simulation. Tout au long de ce chapitre nous allons, par abus de langage, utiliser l'appellation "surface d'énergie potentielle" à la fois pour la notion théorique, c'est-à-dire la grandeur dont la dérivée est au signe près égale à la force, et pour le modèle développé servant à reproduire cette dite surface.

Cette SEP doit être rapide à calculer, malgré la taille importante du système, car le programme servant à la calculer est appelé un très grand nombre de fois lors des simulations. La raison pour laquelle nous avons choisi de développer notre surface de potentiel en la découpant en plusieurs contributions physiques tout en essayant de veiller à ce que ces dernières soient simples à calculer. Nous avons pris comme modèle la surface d'énergie potentielle décrivant l'interaction entre HCl et la glace [172] qui avait été utilisée précédemment par notre équipe [29–31]. Pour construire notre surface de potentiel nous nous sommes fixé un certain nombre d'objectifs. Tout d'abord, les différentes contributions intervenant dans la construction de l'énergie potentielle doivent autant que faire ce peut avoir un comportement physique. De plus, cette surface doit reproduire correctement un certain nombre de données. Celles-ci sont expérimentales, comme l'énergie de désorp-

tion de  $\text{Cl}_2$  adsorbé sur la glace ou l'énergie de translation des fragments émis lors de la dissociation de  $\text{Cl}_2$ , ou théoriques, comme l'énergie du dimère ou celle de petit agrégats  $\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$   $n=1, \dots, 5$ .

La surface d'énergie potentielle totale représentant l'interaction entre une molécule de polluant, dans notre cas  $\text{Cl}_2$ , et la surface de glace peut être séparée en trois contributions principales. L'énergie potentielle interne de la glace, l'énergie potentielle interne de la molécule de  $\text{Cl}_2$  et l'énergie d'interaction entre la molécule et la surface. Cette dernière peut être, en première approximation, écrite comme la somme des potentiels de paire  $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (c'est-à-dire la somme des interactions à deux corps) [173].

$$V_{total} = V_{glace} + V_{Cl_2} + V_{Cl_2-glace}$$

Ces différentes parties de la surface d'énergie potentielle sont décrites dans les chapitres 4 et 5. Le chapitre 4 porte sur les surfaces d'énergie potentielle interne des deux sous systèmes composant le système total, c'est-à-dire la surface de glace et la molécule de polluant. Le chapitre 5 sera l'occasion de décrire les différentes étapes dans l'élaboration d'une surface d'énergie potentielle décrivant l'interaction entre une molécule et une surface à partir du modèle simple de deux molécules interagissant. Le chapitre 6 traitera quant à lui du cas particulier de la surface d'énergie potentielle pour l'état excité. Mais tout d'abord nous verrons les conventions de notation que nous avons choisis d'utiliser pour décrire l'ensemble des contributions servant à modéliser la surface de potentiel (chapitre 3).

# Chapitre 3

## Conventions de notation

Pour faciliter la compréhension des équations qui seront développées par la suite, il est nécessaire de définir un certain nombre de conventions sur les notations utilisées.

- Les indices  $k$  et  $l$  représentent les molécules d'eau considérées.
- Les indices  $m$  et  $n$  désignent les sites de la molécule d'eau. Ces sites peuvent représenter la position des atomes ou la position des sites électrostatiques.
- Les indices  $i$  et  $j$  symbolisent respectivement les sites et la molécule de polluant (c'est-à-dire  $\text{Cl}_2$  pour la cas qui nous intéresse ici).
- Les indices  $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  signalent que l'on a affaire à des éléments d'un vecteur ou d'une matrice. Ils servent à décrire de façon simplifiée les composantes selon  $x$ ,  $y$  ou  $z$  de l'objet indicé.
- $q(3i - 2)$ ,  $q(3i - 1)$  et  $q(3i)$  sont respectivement les coordonnées dans le repère absolu selon  $x$ ,  $y$  et  $z$  du  $i^{\text{ème}}$  atome de la molécule de chlore.
- De même  $w(k, m, \alpha)$  est la coordonnée du site  $m$  de la molécule d'eau  $k$  selon l'axe  $\alpha$ . (figure 3.1)
- $R_{mn}$ ,  $R_{mi}$  sont les distances entre les sites  $m$  et  $n$  de deux molécules d'eau ou entre le



site  $m$  de la molécule  $k$  et le site  $i$  de la molécule de polluant.

$$R_{mi} = \left[ \sum_{\alpha=1}^3 (q(3i - \alpha) - w(k, m, \alpha))^2 \right]^{1/2}$$

$$R_{mn} = \left[ \sum_{\alpha=1}^3 (w(k, m, \alpha) - w(l, n, \alpha))^2 \right]^{1/2}$$

–  $R_{jm}$  est la distance entre le centre de masse de  $\text{Cl}_2$  et le site  $m$  de la molécule d'eau.

$$R_{jm} = \left[ \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{q(\alpha) + q(\alpha + 3)}{2} - w(k, m, \alpha) \right)^2 \right]^{1/2}$$

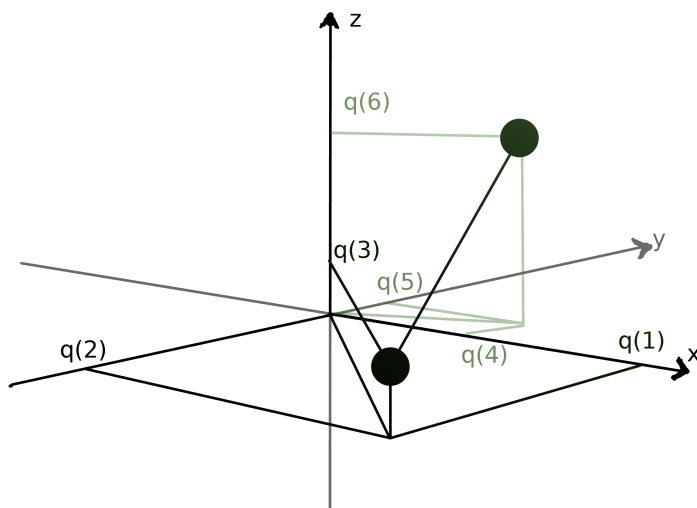
–  $R_{\text{Cl}_2}$  est la distance entre les deux atomes de chlore.

$$R_{\text{Cl}_2} = \left[ \sum_{\alpha=1}^3 (q(\alpha) - q(\alpha + 3))^2 \right]^{1/2}$$

Par mesure de simplification les équations sont écrites dans le système d'unité atomique. C'est-à-dire que :

$$\hbar = m_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} = 1$$

a)  $\text{Cl}_2$



b)  $\text{H}_2\text{O}$

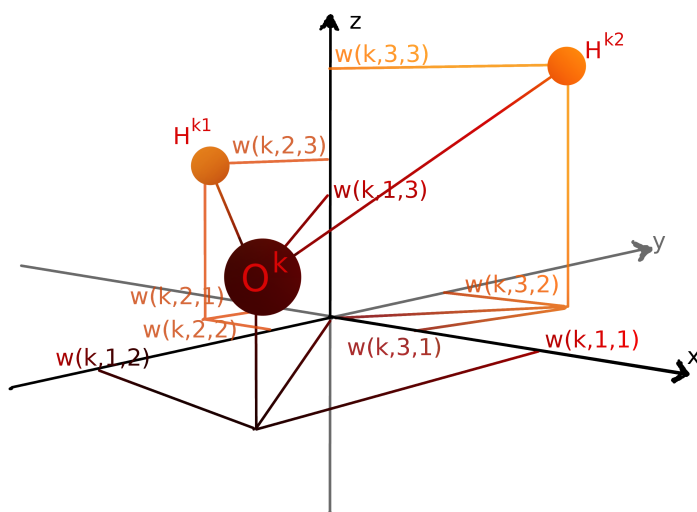


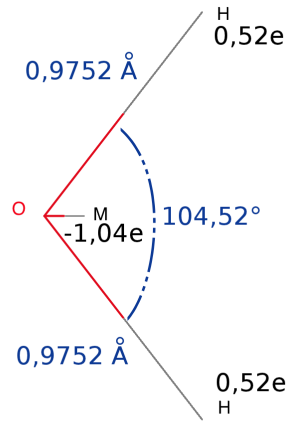
FIGURE 3.1 – Système de coordonnées utilisé a)  $\text{Cl}_2$ , b)  $\text{H}_2\text{O}$

# Chapitre 4

## Surfaces d'énergie potentielle interne

### 4.1 Surface d'énergie potentielle de la glace : le modèle TIP4P

Dans ce chapitre nous décrivons la surface de potentiel de la glace. Cette dernière est la somme de l'énergie interne des  $N$  molécules d'eau qui composent la surface et de l'énergie d'interaction existant entre toutes ces molécules d'eau. Toutefois, l'énergie interne de chaque molécule d'eau est négligée lorsque l'on utilise des potentiels rigides. Le modèle que nous avons choisi afin de représenter la glace est le modèle TIP4P [78] qui est connu pour reproduire de façon satisfaisante un certain nombre de propriétés de la glace [174]. Ce modèle est un modèle d'eau rigide à quatre sites placés selon la configuration décrite sur la figure 4.1. Ces quatre sites sont les trois atomes de la molécule d'eau ainsi qu'un quatrième site situé à proximité du centre de masse de la molécule et servant à décrire l'interaction électrostatique.



sites	nom	rôle
O	atome d'Oxygène	interaction Lennard-Jones
H	atomes d'Hydrogène	interaction électrostatique
M	site électrostatique	interaction électrostatique

FIGURE 4.1 – Modèle TIP4P décrivant H<sub>2</sub>O

Pour ce modèle l'énergie potentielle décrivant l'interaction H<sub>2</sub>O - H<sub>2</sub>O s'écrit :

$$V_{glace} = \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N \left( \frac{C_6^{O_k-O_l}}{r_{kl}^6} + \frac{C_{12}^{O_k-O_l}}{r_{kl}^{12}} + \sum_{m_k=\{M,H,H\}} \sum_{n_k=\{M,H,H\}} \frac{Q_{m_k} Q_{n_k}}{r_{m_k n_k}} \right) \quad (4.1)$$

$Q_O$ (e)	-1,04
$Q_H$ (e)	0,52
$C_6^{O-O}$ (Å <sup>6</sup> kcal/mol)	-44,333
$C_{12}^{O-O}$ (Å <sup>12</sup> kcal/mol)	1991424,8
$r_{OH}$ (Å)	0,9752
$\theta_{HOH}$ (deg)	104,52
$r_{OM}$ (Å)	0,15

TABLE 4.1 – Paramètres du modèle TIP4P [78]

La partie dispersion répulsion est obtenue par un potentiel Lennard-Jones décrivant les interactions entre les atomes d'oxygène [78]. La partie électrostatique est quant à elle écrite sous la forme d'une interaction charge-charge. Les charges  $Q$  étant placées sur la molécule d'eau de façon à reproduire le moment dipolaire de la phase liquide.

## 4.2 Surface d'énergie potentielle interne de Cl<sub>2</sub>

Cette énergie représente l'énergie d'interaction entre les deux atomes de chlore qui composent la molécule de Cl<sub>2</sub>. Nous avons calculé cette surface d'énergie potentielle pour l'état fondamental ( $X^1\Sigma_g^+$ , appelé sigma) et pour l'état excité  $C^1\Pi_{1u}$  (appelé pi).

Cette surface a été obtenue par un calcul ab initio. La méthode utilisée est celle décrite dans la référence [30] pour la molécule HF. Ce calcul a été réalisé au niveau MRCI + Q + SC (Multi-Référence Configuration Interaction [175, 176], Interaction de configuration multi-référence en français, incluant la correction de Davidson [177] et une correction de la limite asymptotique due à l'erreur dite de “*size consistency*” [28]) et en utilisant une base aug-cc-pV6Z [178, 179]. La variation de l'énergie interne de Cl<sub>2</sub> est représentée analytiquement par une fonction de Rydberg-London pour la distance  $R_{Cl_2}$  [180] (figure 4.3 et tableau 4.2).

$$V_{Cl_2}^f = a^{int} \exp(-b^{int} R_{Cl_2}) (1 - c^{int} R_{Cl_2}) - \frac{C_6^{int}}{R_{Cl_2}^6 + \frac{d^{int}}{R_{Cl_2}^6}} \quad (4.2)$$

	État fondamental
$a^{int}$ (cm <sup>-1</sup> )	3,94929.10 <sup>7</sup>
$b^{int}$ (Å <sup>-1</sup> )	3,08587
$c^{int}$ (Å <sup>-1</sup> )	0,607685
$d^{int}$ (Å <sup>12</sup> )	10878,9
$C_6^{int}$ (cm <sup>-1</sup> Å <sup>6</sup> )	624450,0

TABLE 4.2 – Paramètres de la fonction de Rydberg-London

Pour l'état fondamental nous pouvons trouver dans la littérature des données RKR (Rydberg-Klein-Rees, méthode permettant d'extraire les niveaux ro-vibrationnels directement à partir des données expérimentales) [181]. La figure 4.3 montre la comparaison entre ces résultats et le calcul ab initio.

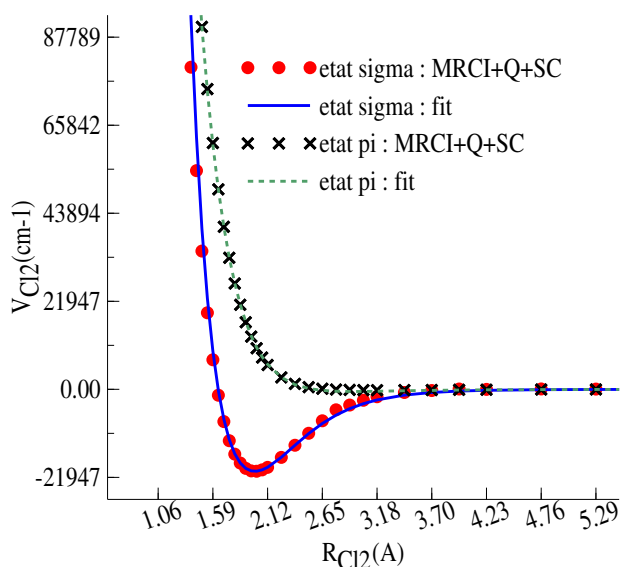
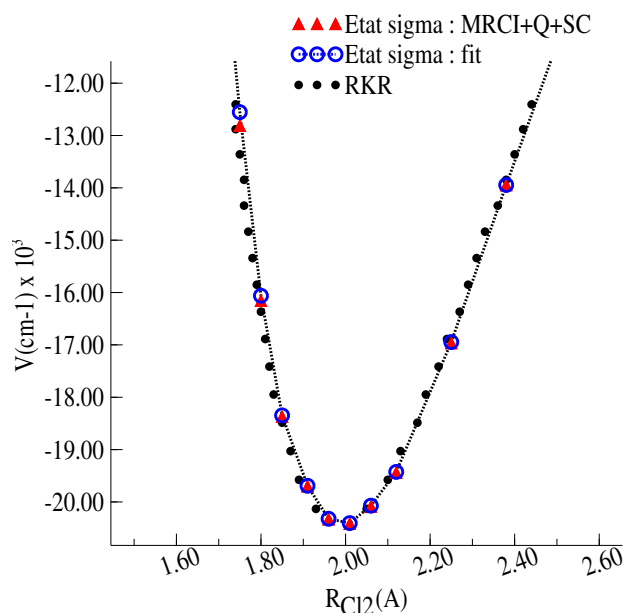

 FIGURE 4.2 – Interpolation de la surface d'énergie potentielle interne de  $\text{Cl}_2$ 


FIGURE 4.3 – État fondamental

Si on se place dans le cadre de l'oscillateur anharmonique on peut calculer les niveaux vibrationnels de l'état fondamental à partir de la relation suivante [182–184] :

$$v_v = \hbar \left( \omega \left( v + \frac{1}{2} \right) - x_e \omega \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + y_e \omega \left( v + \frac{1}{2} \right)^3 \right) \quad (4.3)$$

D'où pour le niveau  $v = 0$  :

$$v_{v=0} = \hbar \left( \frac{1}{2} \omega - \frac{1}{4} \omega x_e + \frac{1}{8} \omega y_e \right)$$

En unité atomique cette expression s'écrit :

$$v_{v=0} = \frac{1}{2} \omega - \frac{1}{4} \omega x_e + \frac{1}{8} \omega y_e$$

Avec  $\omega$ ,  $\omega_{x_e}$  et  $\omega_{y_e}$  exprimés cette fois-ci en hartree. Les constantes spectroscopiques (distance d'équilibre  $l_0$ , énergie de dissociation  $D_e$ , constantes de force et d'anharmonicité  $\omega$ ,  $\omega_{x_e}$  et  $\omega_{y_e}$ ) que l'on peut définir à partir de notre surface de potentiel sont décrites dans le tableau 4.4. On obtient finalement :

$$v_{v=0} = 282,159 \text{ cm}^{-1}$$

La valeur expérimentale RKR (figure 4.3 et tableau 4.3) de ce niveau vibrationnel calculée par Coxon [181] est de  $279,165 \text{ cm}^{-1}$ .

v	RKR <sup>a</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Formule 4.3(cm <sup>-1</sup> )
0	279,165	282,159
1	833,463	841,905
2	1382,347	1394,973
3	1925,801	1941,309

<sup>a</sup>Coxon (1980) [181]

TABLE 4.3 – Niveaux vibrationnels  $v_{v=0}, \dots, 3$  de  $\text{Cl}_2$

	$l_0/\text{Å}$	$D_e/\text{cm}^{-1}$	$\omega/\text{cm}^{-1}$	$\omega_{x_e}/\text{cm}^{-1}$	$\omega_{y_e}/\text{cm}^{-1}$
Expérimental	1,9877 <sup>a</sup>	20090 <sup>a</sup> /20277 <sup>b</sup>	559,72 <sup>c</sup> /559,75 <sup>a</sup>	2,717 <sup>c</sup>	-
Théorique	1,987 <sup>d</sup> /2,013 <sup>e</sup>	20244 <sup>d</sup> /19400 <sup>e</sup>	563 <sup>d</sup> /549 <sup>e</sup>	2,86 <sup>d</sup> /2,98 <sup>e</sup>	-
Ce calcul	2,01	20411	565,6	2,2	-0,7

<sup>a</sup>Huber et al. (1979) [185]

<sup>d</sup>de Macedo et de Jong (2008) [187]

<sup>b</sup>Leroy et Bernstein (1971) [186]

<sup>e</sup>Kokh et al. (2004) [101]

<sup>c</sup>Coxon (1980) [181]

TABLE 4.4 – Constantes spectroscopiques pour  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$

Les calculs ab initio semblent reproduire de façon satisfaisante les résultats expérimentaux pour l'état fondamental.

## Chapitre 5

# L'interaction Cl<sub>2</sub>-glace pour l'état fondamental

En première approximation, on peut la définir comme étant la somme des interactions de paire entre la molécule de polluant et les molécules d'eau. Cette surface de potentiel peut être elle même écrite comme étant la somme de plusieurs contributions à longue et courte portée. [173] Des études ont montré que le transfert de charges entre le chlore et une molécule d'eau est quasiment inexistant pour ce système [110]. La seule interaction à courte portée est donc la répulsion. Les interactions à longue portée sont la dispersion et les interactions de type électrostatique. Dans un premier temps nous avons construit la surface en nous inspirant de celle qui avait été utilisée pour l'interaction HCl glace [172]. Cette première version comprend la dispersion-répulsion et l'électrostatique.

$$\begin{aligned} V_{\text{Cl}_2\text{-glace}} &= \sum_{k=1}^N V_{\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}} \\ &= \sum_{k=1}^N V_{\text{disp}} + V_{\text{rep}} + V_{\text{elec}} \end{aligned} \quad (5.1)$$



## 5.1 La surface de potentiel de base : Semi-empirique

### 5.1.1 La dispersion-répulsion

Cette contribution est écrite sous la forme d'un potentiel de Buckingham [188–190].

$$V_{DR} = V_{disp} + V_{rep} \quad (5.2)$$

#### 5.1.1.1 La répulsion

La répulsion est une interaction à courte portée écrite comme étant la somme des interactions répulsives entre les atomes. Ces effets répulsifs sont d'origine purement quantique et peuvent être décrits comme étant la conséquence directe du principe de Pauli qui interdit à deux particules d'être dans le même état quantique au même endroit et en même temps. Pour décrire cette interaction nous devons donc utiliser une formule empirique dont les paramètres sont ajustés sur des calculs *ab initio*. La formule utilisée est la partie en exponentiel de la formule de Buckingham (équation 5.3).

$$V_{rep} = \sum_k \sum_i \sum_{m_k} A_{im_k}^{rep} \exp(-B_{im_k}^{rep} R_{im_k}) \quad (5.3)$$

Les paramètres A et B choisis sont des paramètres empiriques utilisés dans l'étude de HCl [29, 172]. Ces paramètres étant atomiques, ils devraient être transposables à notre cas.

$A_{Cl-O}^{rep}$	277,19178	$A_{Cl-H}^{rep}$	15,1411875
$B_{Cl-O}^{rep}$	2,470959	$B_{Cl-H}^{rep}$	1,89911

TABLE 5.1 – Paramètres initiaux utilisés pour le calcul de la répulsion déduit du potentiel HCl-glace (en ua, réf. [172])

### 5.1.1.2 La dispersion

La dispersion est une interaction à longue portée entre la molécule de polluant et la molécule d'eau. Ce terme traduit les variations constantes dans la distribution de charges dues au mouvement des électrons. Cette variation de la densité crée un moment dipolaire instantané qui peut interagir avec l'autre molécule. Généralement la dispersion est écrite sous la forme suivante où  $C_6$  est un coefficient négatif.

$$V_{disp} = \sum_k \sum_i F_D(R_{ki}) \frac{C_6^{ki}}{R_{ki}^6} \quad (5.4)$$

Néanmoins à courte portée cette formule n'est plus valable et il faut inclure une fonction d'amortissement pour supprimer la singularité qui apparaît lorsque la distance entre les deux centres considérés tend vers zéro. La fonction qui est utilisée ici a été proposée par Hepburn, Scoles et Penco en 1975 [191] puis modifiée par Ahlrichs, Penco et Scoles en 1977 [192]. Elle est en partie basée sur le modèle de la dispersion Hartree-Fock [173]. Dans ce modèle l'interaction entre deux atomes est considérée comme étant la somme de deux termes : une contribution Hartree-Fock, obtenue par un calcul SCF, d'une part, et une contribution de dispersion d'autre part. Cette dernière est de la forme  $F_D(R) \sum_n \frac{C_n}{R^n}$  avec  $n$  plus grand que 6 et pair. Le paramètre 1,28 de la fonction d'amortissement  $F_D(R)$  est alors obtenu par un ajustement de l'énergie de dispersion de l'état  $b^3 \Sigma_u^+$  de la molécule H<sub>2</sub> sur l'interaction de dispersion entre deux atomes d'hydrogène de spin parallèle. La formule obtenue est une formule générale qui peut être appliquée à de nombreux systèmes.

$$F_D(R_{ki}) = \begin{cases} 1 & \text{si } R_{ki}^2 > (1,28Rm_{ki})^2 \\ \exp(-(1,28 \frac{Rm_{ki}}{R_{ki}} - 1)^2) & \text{si } R_{ki}^2 < (1,28Rm_{ki})^2 \end{cases} \quad (5.5)$$

$Rm_{ki}$  est le rayon de coupure défini, dans notre cas, comme étant la somme des rayons

de van der Waals de l'atome  $i$  et de la molécule  $k$  plus 0,1 Å. Ici nous avons choisi l'approximation où le rayon de la molécule d'eau est remplacé par celui de l'atome d'oxygène. Nous avons fait cette hypothèse car c'est celle qui avait été faite pour le potentiel HCl-H<sub>2</sub>O qui nous a servi de modèle.

Pour notre surface d'énergie potentielle nous avons choisi de décrire cette contribution comme étant la somme des interactions de dispersion entre chaque atome de chlore et chaque molécule d'eau réduite à une sphère placée à son centre de masse, comme c'était le cas pour la surface de potentiel HCl-glace. Le coefficient  $C_6$  entre un atome de chlore et une molécule d'eau a été calculé par la formule empirique de Slater-Kirkwood [193] :

$$C_6^{ki} = \frac{3}{2} \zeta \frac{\alpha_k \alpha_i}{\sqrt{\frac{\alpha_k}{N_k}} + \sqrt{\frac{\alpha_i}{N_i}}} \quad (5.6)$$

où  $\alpha_k$  et  $\alpha_i$  sont les polarisabilités de  $k$  et  $i$  respectivement,  $N_k$  et  $N_i$  le nombre d'électrons de la couche externe de  $k$  et  $i$ , et  $\zeta$  le facteur d'échelle.

$C_6^{\text{Cl-O}}$	-57,155965
$Rm_{\text{Cl-O}}$	6,36837658

TABLE 5.2 – Paramètres initiaux utilisés pour le calcul de la dispersion déduit du potentiel HCl-H<sub>2</sub>O (en ua) [29, 172]

## 5.1.2 L'électrostatique

Dans notre surface de potentiel la partie électrostatique est écrite selon le modèle du développement en multipôle (“*multipolar expansion*”) proposé par Stone. [173]

### 5.1.2.1 Formule

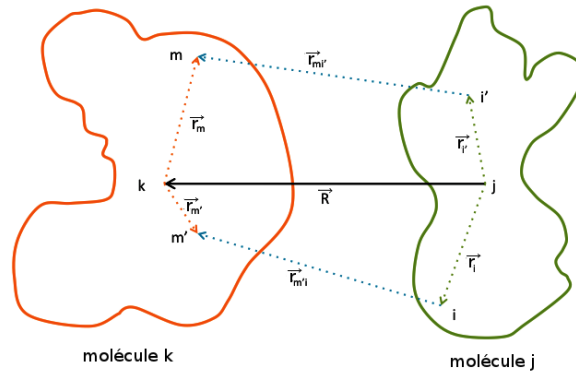
L'électrostatique est une interaction à longue portée de type coulombienne entre les densités électroniques  $\rho$  des deux molécules  $j$  et  $k$  interagissant. L'énergie d'interaction coulombienne s'écrit :

$$V_{elec}^{jk} = \iint \rho_j(r_i) \rho_k(r_m) \frac{\vec{r}_{im}}{r_{im}^3} d\vec{r}_i d\vec{r}_m \quad (5.7)$$

Si on réécrit cette expression en remplaçant les distributions de charges continues par des distributions de charges discrètes, elle devient :

$$V_{elec}^{jk} = \sum_{i \in j} \sum_{m \in k} \frac{e_i e_m}{r_{im}} \quad (5.8)$$

avec  $\vec{r}_{im} = \vec{R} - \vec{r}_i + \vec{r}_m$  et  $r_{im} = \|\vec{r}_{im}\|$  définis comme indiqué sur la figure 5.1.



D'après la figure 3.1 de “*The theory of intermolecular forces*”, A. J. Stone [173]

FIGURE 5.1 – Définition des vecteurs position pour deux molécules interagissant entre elles [173]

Dans le cadre d'un développement multipolaire en coordonnées cartésiennes on peut écrire que la charge, les éléments du vecteur dipôle et les éléments de la matrice quadripôle sur le centre  $j$  sont :

$$Q_j = \sum_{i \in j} e_i \quad (5.9)$$

$$\mu_{j\alpha} = \sum_{i \in j} e_i r_{i\alpha} \quad (5.10)$$

$$\Theta_{j\alpha\beta} = \sum_{i \in j} e_i \left( \frac{3}{2} r_{i\alpha} r_{i\beta} - \frac{1}{2} r_i^2 \delta_{\alpha\beta} \right) \quad (5.11)$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent prendre les valeurs  $x, y$  ou  $z$ . En posant  $R$  la distance entre  $k$  et  $j$ , en remplaçant  $r_{im}$  par  $\|\vec{R} + \vec{r}_m - \vec{r}_i\|$  dans l'équation (5.8) et en développant l'équation en série de Taylor par rapport à  $r_{im}$  on peut écrire :

$$\begin{aligned} V_{elec}^{jk} &= \sum_{i \in j} \sum_{m \in k} \frac{e_i e_m}{\|\vec{R} + \vec{r}_m - \vec{r}_i\|} \\ &= \sum_{i \in j} \sum_{m \in k} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \dots e_i e_m \left( \frac{1}{R} - (r_{i\alpha} + r_{m\alpha}) \nabla_{\alpha} \frac{1}{R} + \left( \frac{1}{2} r_{i\alpha} r_{i\beta} + r_{i\alpha} r_{m\beta} + \frac{1}{2} r_{m\alpha} r_{m\beta} \right) \times \right. \\ &\quad \left. \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} \frac{1}{R} + \dots \right) \end{aligned}$$

Par identification avec les équations (5.9),(5.10) et (5.11) et en choisissant comme convention le vecteur  $\vec{R}$  défini de  $j$  vers  $k$  on obtient :

$$V_{elec}^{jk} = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \dots \left[ Q_j Q_k T + (\mu_{k\alpha} Q_j - Q_k \mu_{j\alpha}) T_{\alpha} + \left( \frac{1}{3} \Theta_{k\alpha\beta} Q_j - \mu_{k\alpha} \mu_{j\beta} + \frac{1}{3} \Theta_{j\alpha\beta} Q_k \right) T_{\alpha\beta} + \dots \right] \quad (5.12)$$

avec :

$$T = \frac{1}{R}$$

$$\begin{aligned}
 T_\alpha &= \nabla_\alpha T \\
 &= -\frac{R_\alpha}{R^3} \\
 T_{\alpha\beta} &= \nabla_\alpha \nabla_\beta T \\
 &= \frac{3R_\alpha R_\beta - R^2 \delta_{\alpha\beta}}{R^5}
 \end{aligned}$$

Ou plus généralement :

$$T_{\alpha\beta\dots\nu} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \dots \nabla_\nu T$$

En notation vectorielle l'équation 5.12 s'écrit :

$$\begin{aligned}
 V_{elec}^{jk} &= \frac{Q_j Q_k}{R} + Q_j \frac{\vec{\mu}_k \cdot \vec{R}}{R^3} - Q_k \frac{\vec{\mu}_j \cdot \vec{R}}{R^3} + \frac{1}{3} Q_j \frac{3\vec{R} \cdot \Theta_k \cdot \vec{R} - R^2 \text{Trace}(\Theta_k)}{R^5} \\
 &+ \frac{1}{3} Q_k \frac{3\vec{R} \cdot \Theta_j \cdot \vec{R} - R^2 \text{Trace}(\Theta_j)}{R^5} - \frac{3\vec{R} \cdot \vec{\mu}_k \vec{R} \cdot \vec{\mu}_j - R^2 \vec{\mu}_k \cdot \vec{\mu}_j}{R^5} + \dots
 \end{aligned}$$

Dans notre cas, la molécule  $j$  est  $\text{Cl}_2$ , dont le premier moment non nul est le quadripôle. Celui-ci a été calculé de façon ab-initio. La molécule  $k$  est l'eau. Nous avons choisi de la décrire selon le modèle TIP4P [194], c'est-à-dire avec trois charges (figure 4.1). L'interaction électrostatique entre  $\text{Cl}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  s'écrit alors en première approximation comme la somme des interactions charges-quadripôle :

$$V_{elec}^{\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{3} \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} Q_m \Theta_{\text{Cl}_2\alpha\beta} \frac{3R_{jm\alpha} R_{jm\beta} - R_{jm}^2 \delta_{\alpha\beta}}{R_{jm}^5} \quad (5.13)$$

ou encore :

$$V_{elec}^{\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{3} \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} Q_m \frac{3\vec{R}_{jm} \cdot \Theta_{\text{Cl}_2} \cdot \vec{R}_{jm} - R_{jm}^2 \text{Trace}(\Theta_{\text{Cl}_2})}{R_{jm}^5}$$

avec :  $\Theta_{\text{Cl}_2} = \begin{bmatrix} \Theta_{xx} & \Theta_{xy} & \Theta_{xz} \\ \Theta_{yx} & \Theta_{yy} & \Theta_{yz} \\ \Theta_{zx} & \Theta_{zy} & \Theta_{zz} \end{bmatrix}$ , la matrice du quadripôle,  $j$  le centre de masse de  $\text{Cl}_2$  et  $m$  les sites électrostatiques de l'eau.

### 5.1.2.2 Matrice du quadripôle

Les composantes du tenseur représentant le quadripôle de  $\text{Cl}_2$  ont été calculées de façon ab initio au niveau MRCI [175, 176] avec une base aug-cc-pV6Z en fonction de la coordonnée interne  $R_{\text{Cl}_2}$  avant d'être extrapolées par des formules analytiques. Cette matrice dépend du repère dans lequel elle est exprimée. Dans le repère moléculaire pour l'état fondamental la trace de la matrice est nulle et les éléments non diagonaux sont nuls.

$$\Theta_{\text{Cl}_2}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) = \begin{bmatrix} \Theta_{xx}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) & \Theta_{xy}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) & \Theta_{xz}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) \\ \Theta_{yx}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) & \Theta_{yy}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) & \Theta_{yz}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) \\ \Theta_{zx}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) & \Theta_{zy}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) & \Theta_{zz}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) \end{bmatrix} \quad (5.14)$$

où :

$$\begin{aligned} \Theta_{i \neq j}^{\text{mol}} &= 0 \\ \Theta_{xx}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) &= \Theta_{yy}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) = -\frac{1}{2} \Theta_{zz}^{\text{mol}}(R_{\text{Cl}_2}) \\ &= c_1^f \left[ \exp(-R_{\text{Cl}_2} c_2^f) (1 - c_3^f R_{\text{Cl}_2}) - \frac{c_4^f}{R_{\text{Cl}_2}^6 - \frac{c_5^f}{R_{\text{Cl}_2}^6}} \right] \left[ \frac{1}{\exp \frac{R_{\text{Cl}_2} - c_6^f}{c_7^f} + 1} \right] + c_8^f \end{aligned}$$

$\Theta_{xx}^{mol}$	Valeur (ua)
$c_1^f$	8,34243
$c_2^f$	0,196117
$c_3^f$	0,231039
$c_4^f$	-0,0487627
$c_5^f$	-297106,0
$c_6^f$	5,01903
$c_7^f$	0,919699
$c_8^f$	-1,58049

TABLE 5.3 – Coefficients de la formule analytique pour la matrice du quadripôle dans le repère moléculaire

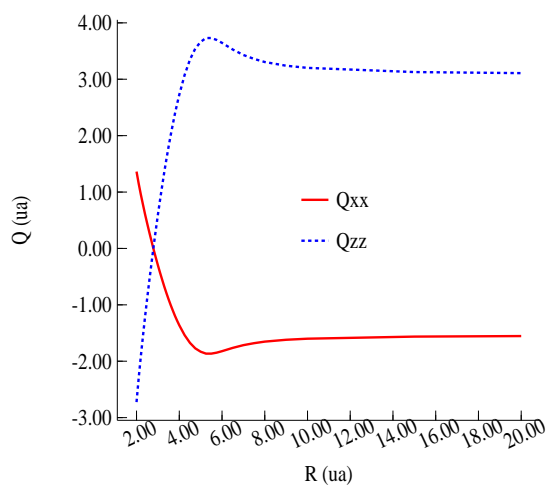


FIGURE 5.2 – Composantes du quadripôle de  $Cl_2$  en fonction de la coordonnée interne  $R_{Cl_2}$  pour l'état fondamental calculées au niveau MRCI.

Pour notre calcul nous devons donc ramener la matrice dans le bon référentiel en lui appliquant la matrice de passage  $P$  du repère moléculaire, dans lequel le quadripôle a été calculé, au repère absolu, dans lequel nous faisons le calcul. Cette matrice de passage est obtenue à partir de la matrice des angles d'Euler ( $ZYZ$ ) où l'angle  $\kappa$  est nul.

Cette matrice a pour forme :



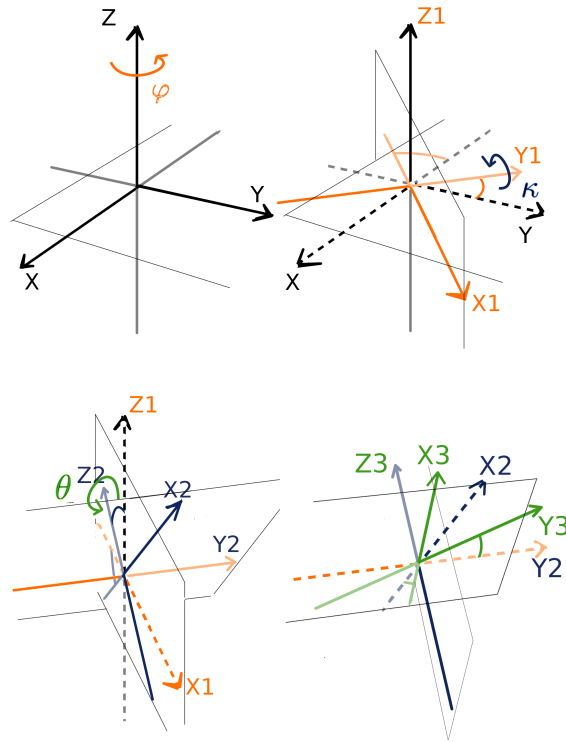


FIGURE 5.3 – Angles d'Euler (rotation z-y-z)

$$P = \begin{bmatrix} \cos \varphi \cos \theta & -\sin \varphi & \cos \varphi \sin \theta \\ \sin \varphi \cos \theta & \cos \varphi & \sin \theta \sin \varphi \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix}$$

où on a :

$$\cos \theta = \frac{q(3) - q(6)}{R_{Cl_2}}$$

$$\sin \theta = \frac{\sqrt{(q(1) - q(4))^2 + (q(2) - q(5))^2}}{R_{Cl_2}}$$

$$\cos \varphi = \frac{q(1) - q(4)}{\sqrt{(q(1) - q(4))^2 + (q(2) - q(5))^2}}$$

$$\sin \varphi = \frac{q(2) - q(5)}{\sqrt{(q(1) - q(4))^2 + (q(2) - q(5))^2}}$$

La matrice du quadripôle dans le repère absolu est alors obtenue par l'opération suivante :

$$\Theta_{Cl_2}(R_{Cl_2}) = P\Theta_{Cl_2}^{mol}(R_{Cl_2})P^{-1} \quad (5.15)$$

### 5.1.3 Étude et validation de la surface de potentiel

#### 5.1.3.1 Calcul ab initio de référence et détection d'éventuels artefacts

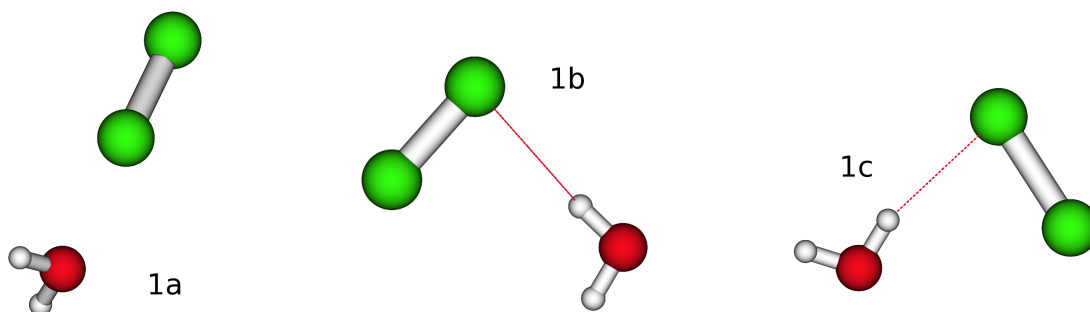
##### 5.1.3.1.1 Géométries d'équilibre

Afin de valider notre surface de potentiel nous avons entrepris de la comparer avec des calculs ab initio réalisés par M. I. Bernal Uruchurtu et R. Hernández Lamonedá de l'UAEM de Cuernavaca au Mexique ([113] et communication interne). Ces calculs ab initio ont été faits pour plusieurs géométries à différents niveaux de calcul :

- CCSD(T), méthode des clusters couplés incluant les simples et double excitations et pour laquelle les triples perturbations sont évaluées à l'aide de la théorie de la perturbation [195]
- SAPT, *symmetry adapted perturbation theory* [196], cette méthode permet d'obtenir les différentes contributions physiques de l'énergie potentielle ici au niveau MP2 [197].

Les courbes CCSD(T) ont été réalisées pour plusieurs valeurs de  $R_{Cl_2}$  [113]. Celles du calcul SAPT n'ont été réalisées que pour la géométrie d'équilibre [110]. Toutes les courbes

d'énergie potentielle sont tracées en fonction de la distance centre de masse à centre de masse.



Voir la figure 1 de l'article : Bernal-Uruchurtu et al. (2009) [110]

FIGURE 5.4 – Géométries des calculs ab initio : agrégats avec une seule molécule d'eau

Les géométries choisies sont :

- Une géométrie linéaire (de symétrie  $C_s$ ) que nous nommerons par la suite 1a (figure 5.5 et 5.4) afin de garder les mêmes conventions que celles utilisées dans l'article [113]. Cette géométrie est le minimum absolu pour le système  $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . On peut considérer que l'interaction qui domine cette configuration est l'interaction chlore oxygène. L'élongation qui est étudiée ici est réalisée selon l'axe Cl-O.
- Une géométrie coudée que nous appellerons 1b (figure 5.6 et 5.4). Cette géométrie correspond au second minimum de la surface de potentiel du système  $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Dans ce cas, l'interaction qui semble dominer cette configuration est l'interaction chlore hydrogène. Ici la transformation est réalisée selon l'axe centre de masse - centre de masse.
- Une seconde géométrie coudée que nous appellerons 1c (figure 5.7 et 5.4). Cette troisième géométrie est très proche en énergie de la géométrie 1b et correspond au troisième minimum ab initio. À nouveau, la transformation est réalisée selon l'axe centre de masse - centre de masse.

M. I. Bernal Uruchurtu a également calculé l'énergie pour les géométries d'équilibre d'un certain nombre de petit agrégats d'eau  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1, \dots, 5$  avec une molécule de

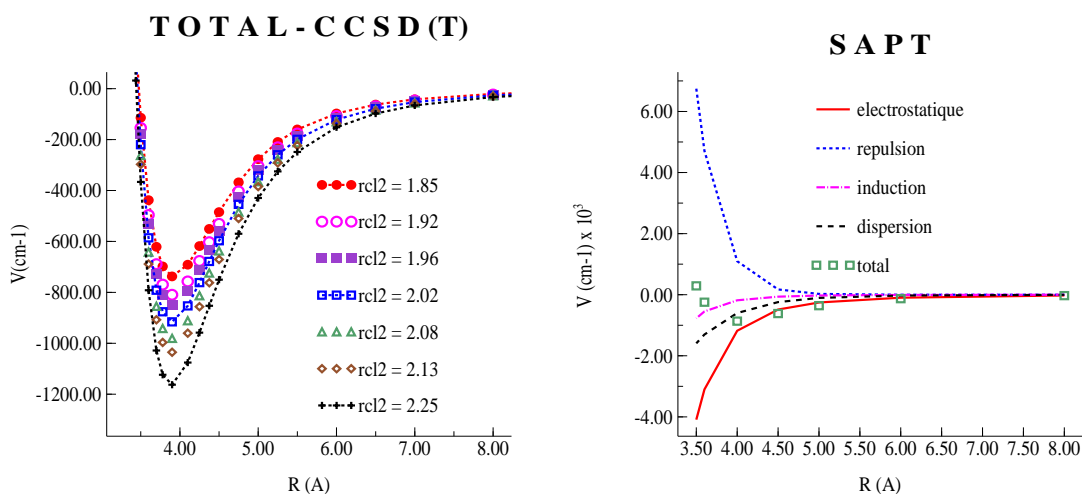


FIGURE 5.5 – Géométrie 1a courbes d'énergie potentielle CCSD(T) (d'après la figure 2 [113]) et décomposition SAPT (d'après la figure 6 [110])

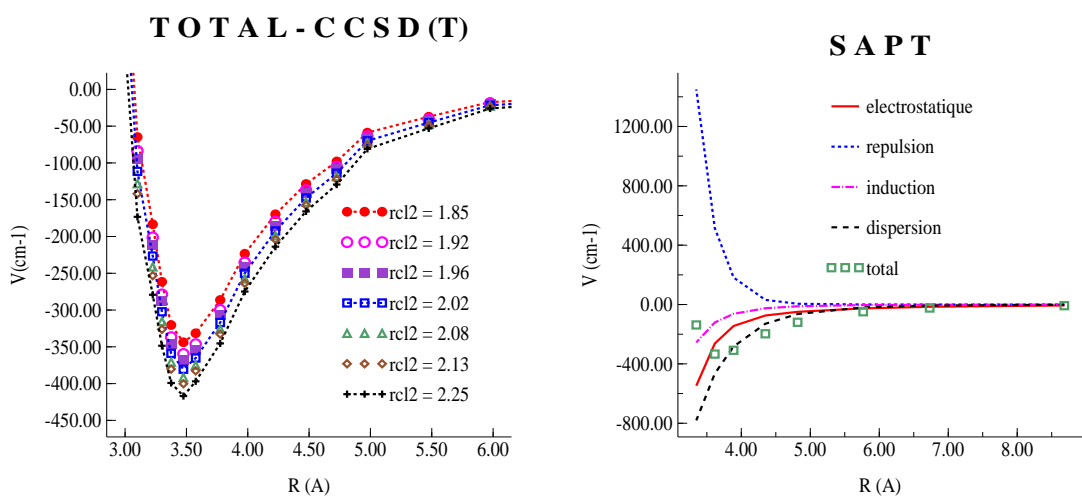


FIGURE 5.6 – Géométrie 1b courbes d'énergie potentielle CCSD(T) (communication interne) et décomposition SAPT (d'après la figure 6 [110])

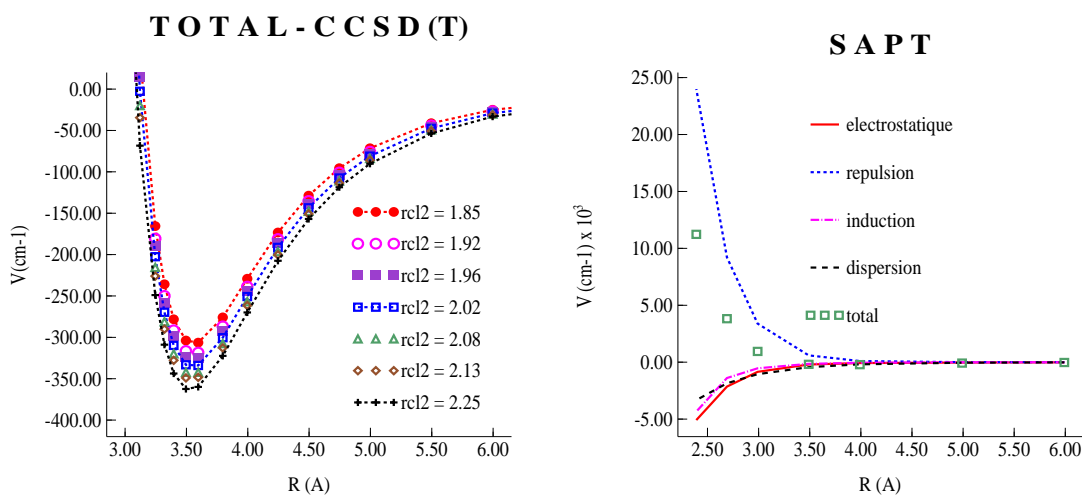


FIGURE 5.7 – géométrie 1c courbes d'énergie potentielle CCSD(T) et décomposition SAPT (communication interne)

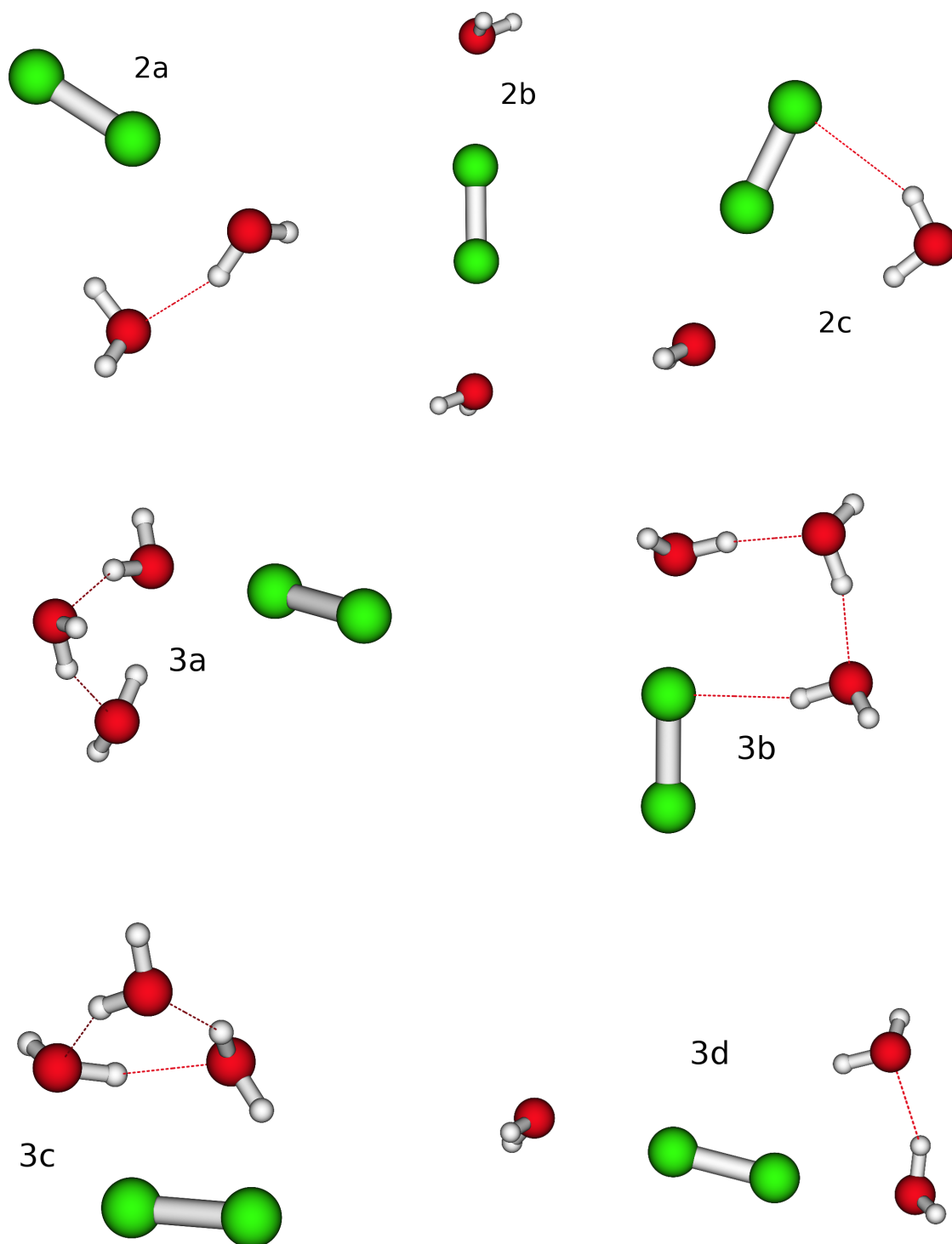
$\text{Cl}_2$ . [110] Ces géométries sont notées  $nx$ , où  $n$  est le nombre de molécules d'eau et  $x$  prend les valeurs a, b, c, d . . . La géométrie de plus basse énergie étant notée a et celle de plus haute énergie ayant la lettre la plus avancée dans l'alphabet (figure 5.4 à 5.9).

La comparaison avec l'énergie de ces agrégats n'est pas immédiate car ces énergies comprennent les interactions eau-eau en plus des interactions  $\text{Cl}_2$ -eau. Le modèle TIP4P reproduit bien un certain nombre de propriétés physiques de la glace et de l'eau liquide, cependant il échoue à reproduire l'énergie d'interaction ab initio entre les molécules. Néanmoins on peut essayer de minimiser l'erreur commise par l'utilisation du modèle TIP4P en comparant l'énergie d'interaction  $\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  calculée par notre pseudo potentiel à l'énergie des agrégats calculée de façon ab initio auquel on a retiré les énergies d'interaction  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

Énergies en $\text{cm}^{-1}$	$E_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}$	$E_{\text{TIP4P}}$	$\Delta E$	$\Delta E$ (%)
2a	-1452,23	-2106,90	-654,66	45,08
2b	19,69	16,92	-2,78	14,07
2c	-349,92	-442,52	-92,60	26,46
3b	-3806,01	-5133,14	-1327,14	34,87
3c	-4958,43	-6024,65	-1066,22	21,50
3d	-1541,90	-2180,33	-638,44	41,41
4a	-8406,63	-9965,43	-1558,80	18,54
4b	-5876,34	-7970,72	-2094,38	35,64
4c	-3057,07	-4299,99	-1242,92	40,66
5a	-11508,58	-13750,44	-2241,85	19,48
5b	-11142,82	-13417,83	-2275,02	20,42
5c	-10810,07	-12849,60	-2039,52	18,87

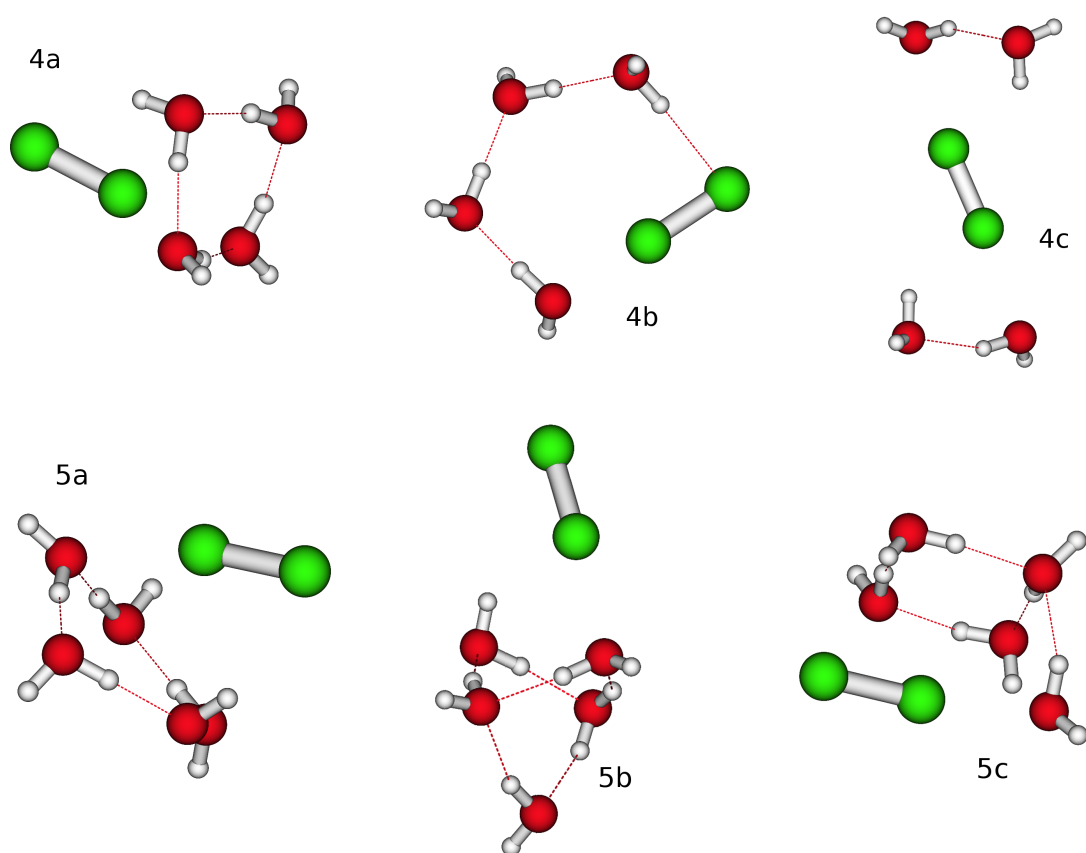
TABLE 5.4 – Liaison  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{cm}^{-1}$

Pour cela nous avons calculé de façon ab initio l'énergie des agrégats  $(\text{H}_2\text{O})_n$  au même niveau de calcul que les agrégats  $\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  (tableau 5.4). Nous avons retiré à ces énergies des agrégats  $(\text{H}_2\text{O})_n$  l'énergie individuelle de chaque molécule de l'agrégat. L'énergie obtenue n'est qu'une approximation de l'énergie de liaison  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{H}_2\text{O}$  dans l'agrégat  $\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$  car ce calcul ne prend pas en compte le champ créé par la présence de la



Voir les figures 2 et 3 de l'article : Bernal-Uruchurtu et al. (2009) [110]

FIGURE 5.8 – Géométries des calculs ab initio : agrégats avec 2 et 3 molécules d'eau



Voir les figures 4 et 5 de l'article : Bernal-Uruchurtu et al. (2009) [110]

FIGURE 5.9 – Géométries des calculs ab initio : agrégats avec 4 et 5 molécules d'eau

molécule de  $Cl_2$ . On peut constater que de manière générale le modèle TIP4P conduit à des énergies d'interaction eau-eau trop importantes.

Pour valider notre surface de potentiel nous nous sommes fixés un certain nombre de conditions à remplir. En premier lieu, notre surface de potentiel doit reproduire le mieux possible les courbes ab initio pour l'interaction entre la molécule de  $Cl_2$  et une molécule d'eau pour les géométries 1a, 1b et 1c. Ensuite chaque contribution de la surface d'énergie potentielle doit avoir, autant que faire se peut, un sens physique et suivre un comportement similaire aux courbes ab initio correspondantes obtenues par le calcul SAPT. De plus, il faut que les énergies obtenues pour les agrégats reproduisent l'ordre des énergies ab initio et si possible soient relativement proches de celles-ci, tout en tenant compte de

l'approximation due à l'utilisation du modèle TIP4P. Enfin, en se basant sur le fait que les trois géométries 1a, 1b et 1c sont les trois minima les plus bas de la surface de potentiel, une exploration de celle-ci doit nous donner des minima ayant une géométrie proche de ces trois cas. Afin de parcourir grossièrement et très rapidement cette surface de potentiel nous avons entrepris d'explorer plusieurs cas de figure. L'exploration de ces surfaces peut nous permettre de détecter d'éventuels artefacts.

### 5.1.3.1.2 Variation de l'angle Cl-O-centre de masse dans le plan et hors plan pour la géométrie 1a (figure 5.10)

Pour le premier cas nous avons choisi de faire varier l'angle formé par un chlore, l'oxygène et le centre de masse de  $H_2O$ . L'angle bêta correspond à la variation dans le plan  $[x, z]$  de cet angle par rapport à la géométrie 1a. L'angle alpha correspond à la variation par rapport à la géométrie 1a de l'angle formé par un chlore, l'oxygène et la projection du centre de masse de  $H_2O$  dans le plan  $[x, y]$ . Les surfaces que nous avons tracées sont :

- L'angle alpha et de la distance  $R_{ClO}$ , bêta fixé à  $0^\circ$ . (surface 2, non représentée)
- L'angle bêta et de la distance  $R_{ClO}$ , alpha fixé à  $0^\circ$ . (surface 1, voir annexe)
- Les angles bêta et alpha,  $R_{ClO}$  étant fixé à  $2,77 \text{ \AA}$ . (surface 5, non représentée)

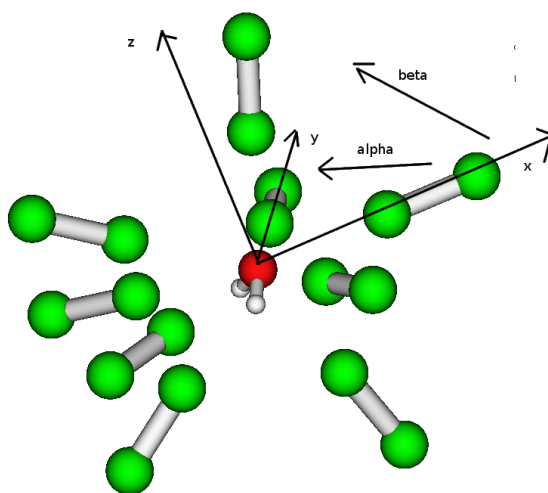


FIGURE 5.10 – Rotation alpha et bêta



La géométrie 1a correspond aux cas où  $\alpha = 0^\circ$ ,  $\beta = 0^\circ$  et  $R_{ClO} = 2,771 \text{ \AA}$  et au cas  $\alpha = 0^\circ$ ,  $\beta = 98^\circ$  et  $R_{ClO} = 2,771 \text{ \AA}$ . Dans tous les cas la distance entre les deux atomes de chlore est fixée à  $2,02 \text{ \AA}$ . Afin d'alléger la présentation nous ne discuterons que du cas de la surface 1.

De plus, on peut trouver dans la littérature [111] une courbe d'énergie potentielle correspondant à la variation de l'énergie potentielle en fonction de l'angle  $\beta$  (tracé pour  $\alpha = 0^\circ$  et  $R_{ClO} = 2,7622 \text{ \AA}$ ) décrivant le double minimum qu'on est en droit d'attendre pour la surface 1. Dans cet article la barrière d'énergie permettant de passer d'un minimum à l'autre est de  $40,5 \text{ cm}^{-1}$ .

### 5.1.3.1.3 Variation de l'angle $\widehat{ClClO}$ dans le plan et hors plan pour la géométrie 1a (figure 5.11)

Pour le second cas nous avons choisi de faire tracer la variation dans le plan  $[x, z]$  par rapport à la géométrie 1a de l'angle formé par les deux chlores et l'atome d'oxygène. Nous avons appelé cet angle delta. La variation par rapport à la géométrie 1a dans le plan  $[x, y]$  est appelé gamma. Les surfaces que nous avons tracées sont :

- L'angle gamma et de la distance  $R_{ClO}$ , delta fixé à  $0^\circ$ . (surface 3, non représentée)
- L'angle delta et de la distance  $R_{ClO}$ , gamma fixé à  $0^\circ$ . (surface 4, voir annexe)
- Les angles delta et gamma,  $R_{ClO}$  étant fixée à  $2,77 \text{ \AA}$ . (surface 6, non représentée)

La géométrie 1a correspond aux cas où  $\gamma = 0^\circ$ ,  $\delta = 0^\circ$  et  $R_{ClO} = 2,771 \text{ \AA}$ . Dans tous les cas la distance entre les deux chlores est fixée à  $2,02 \text{ \AA}$  (n.b. pour les surfaces 3 et 4 nous pouvons signaler l'existence de minima se trouvant en  $R_{ClO} = 4,7 \text{ \AA}$  et  $\gamma = \delta = 180^\circ$  et qui correspondent à une géométrie où on aurait inversé la position des deux chlores). Afin d'alléger la présentation nous ne discuterons que du cas de la surface 4.

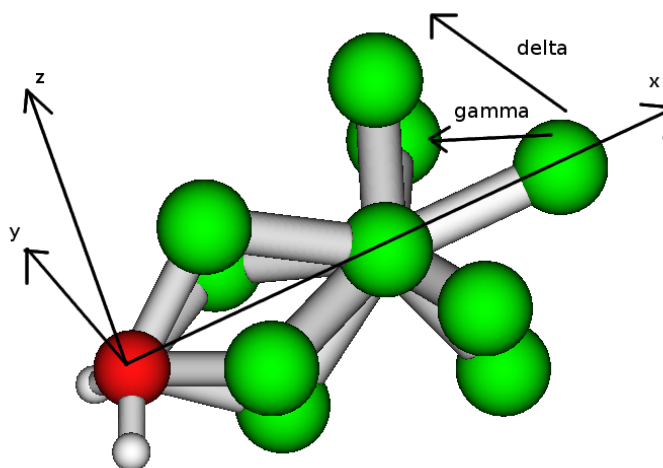


FIGURE 5.11 – Rotation gamma et delta

#### 5.1.3.1.4 Variation de l'angle $\widehat{ClClH}$ dans le plan pour les géométries 1b et 1c (figure 5.12)

Pour le troisième cas nous avons fait varier l'angle  $\widehat{ClClH}$  (que nous avons appelé epsilon) en gardant tous les atomes dans un même plan et en prenant comme référence pour les autres angles la géométrie 1b. La surface 7 montre la variation de cet angle en fonction de la distance  $R_{ClH}$  la plus courte. La géométrie 1b correspond à un angle de  $84^\circ$  et à une distance  $R_{ClH}$  de 2,6 angström. La géométrie 1c n'est pas exactement représentée car les angles  $\widehat{ClHO}$  sont légèrement différents entre les deux géométries (voir figure 5.12). Entre les deux géométries la molécule d'eau tourne autour de l'hydrogène d'une vingtaine de degrés environ. Néanmoins le cas où epsilon est égal à  $285^\circ$  et  $R_{ClH}$  vaut 2,7 Å est très proche de la géométrie 1c. Nous noterons cette géométrie 1c bis. À nouveau la distance entre les deux atomes de chlore est fixée à 2,02 Å.

#### 5.1.3.1.5 Points supplémentaires

Au cours du développement de la surface de potentiel, que nous verrons par la suite, nous avons vu apparaître un certain nombre d'artefacts dans ces surfaces. Nous avons été amené à ajouter 25 points calculés de façon ab initio au même niveau de calcul que les

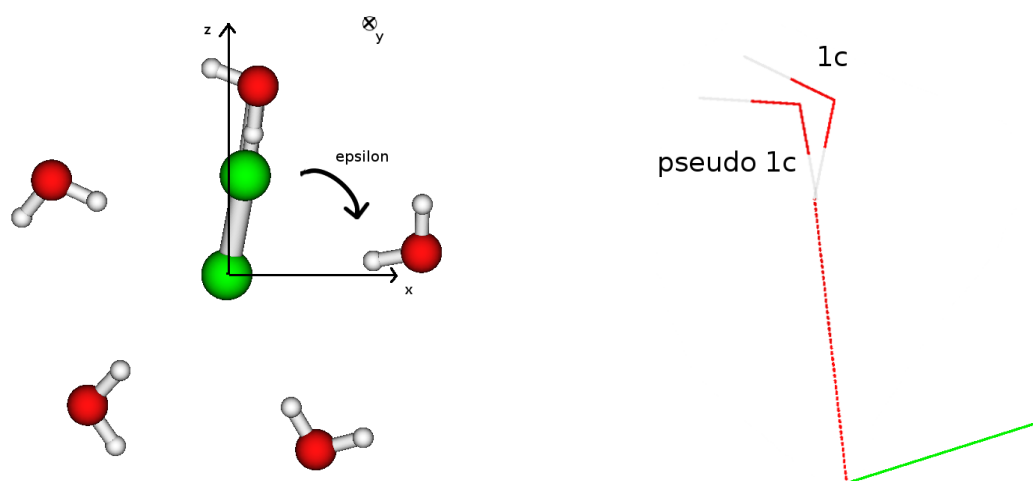


FIGURE 5.12 – Rotation epsilon

points correspondant aux géométries 1a, 1b et 1c (M. Bernal Uruchurtu, communication interne) au jeu de données ab initio qui nous sert de référence (figure 5.13 à 5.17). Les seize premiers points ont été choisis pour représenter un maximum d'orientations différentes de la molécule d'eau par rapport à la molécule de  $Cl_2$  pour des distances légèrement inférieures à celle du minimum ab initio 1a. Les points suivants ont été ajoutés afin de mieux représenter les régions de la surface de potentiel qui nous posaient problèmes (spécialement à courte distance). En particulier pour les surfaces 4 et 7. Le tableau 5.5 recense les énergies ab initio correspondant à ces points.

Point n°	Énergie ab initio	Point n°	Énergie ab initio	Point n°	Énergie ab initio
1	1777,20	10	-131,96	19	-770,25
2	3201,30	11	1116,42	20	-355,18
3	1610,40	12	448,69	21	-751,09
4	3692,82	13	346,64	22	-209,68
5	-368,11	14	281,03	23	-24,43
6	3807,28	15	420,83	24	-119,94
7	-7,97	16	1193,29	25	121,96
8	243,78	17	-61,70		
9	6407,51	18	700,37		

 TABLE 5.5 – Énergie CCSD(T) des points supplémentaires en  $cm^{-1}$  (M. Bernal-Uruchurtu, communication interne)

### 5.1.3.1.6 Calcul d'erreur

Afin de comparer plus facilement les résultats ab initio aux valeurs obtenues à l'aide des différentes versions de notre surface d'énergie potentielle nous pouvons calculer un certain nombre de grandeur. Soit  $x_i$  la différence entre l'énergie potentielle ab initio et l'énergie potentielle calculée pour le point  $i$ .

$$x_i = V_i^{\text{abinitio}} - V_i^{\text{potentiel}}$$

L'erreur moyenne est définie comme étant :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \quad (5.16)$$

Néanmoins, comme la différence entre les deux jeux de données peut être positive ou négative, l'erreur moyenne n'est pas la grandeur la plus pertinente. Dans notre cas on lui préfère en général l'écart type ou la valeur efficace.

L'écart type  $\sigma$  est calculé selon la formule :

$$\sigma = \left( \frac{(\sum_{i=1}^N x_i^2) - \frac{(\sum_{i=1}^N x_i)^2}{N}}{N-1} \right)^{1/2} \quad (5.17)$$

La valeur efficace (*root mean square*, RMS en Anglais) est obtenue grâce à la formule :

$$rms = \left( \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N} \right)^{1/2} \quad (5.18)$$

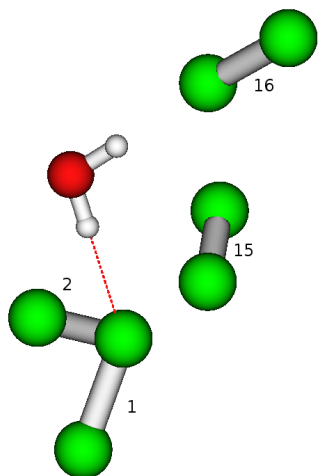


FIGURE 5.13 – Points supplémentaires 1, 2, 15 et 16

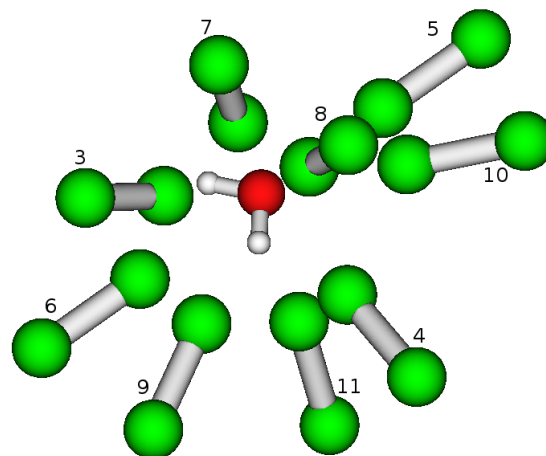


FIGURE 5.14 – Points supplémentaires 3 à 11

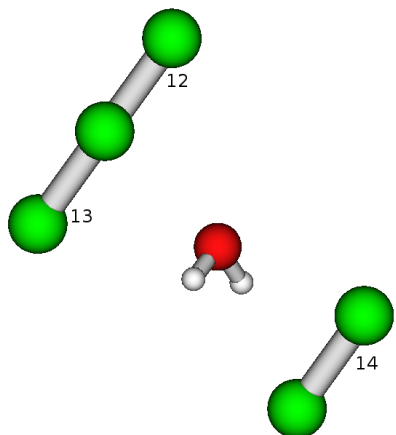


FIGURE 5.15 – Points supplémentaires 12 à 14

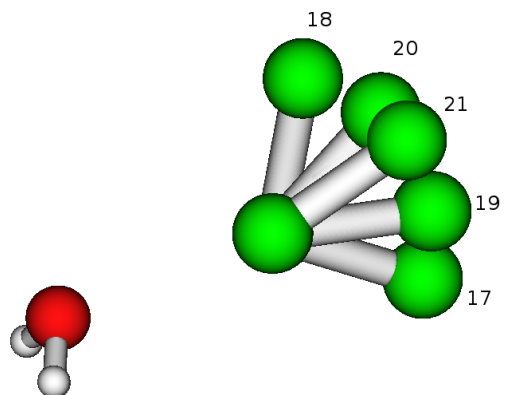


FIGURE 5.16 – Points supplémentaires 17 à 21

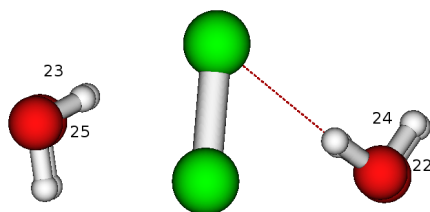


FIGURE 5.17 – Points supplémentaires 22 à 25

Ces formules permettent d'avoir une idée de la “justesse” de la surface de potentiel pour une série de points.

### 5.1.3.2 Résultats

Si nous comparons notre surface de potentiel classique à la surface de potentiel ab initio CCSD(T) (figure 5.18) pour les géométries d'équilibre 1a, 1b et 1c nous constatons que les puits de potentiel ne sont pas suffisamment profonds. Notre surface de potentiel n'est pas assez attractive à moyenne distance (c'est-à-dire entre 3,5 et 6 Å), en particulier pour les grandes valeurs de  $R_{Cl_2}$  (par exemple pour la géométrie 1a, pour  $R_{Cl_2} = 2,25$  Å, l'énergie potentielle que nous obtenons est supérieure de près de  $500\text{ cm}^{-1}$  à l'énergie potentielle ab initio correspondante). De plus, si on regarde les courbes d'énergie potentielle pour la géométrie 1a pour différentes valeurs de  $R_{Cl_2}$ , on se rend compte qu'il y a un déplacement relativement important de la position du fond du puits de potentiel en fonction de cette distance (jusqu'à près de  $0,5$  Å entre la valeur la plus petite de  $R_{Cl_2}$  et la valeur la plus grande). Ce déplacement n'apparaît pas pour les données ab initio. On constate un comportement similaire pour les géométries 1b et 1c.

Pour l'ensemble de ces courbes l'écart type (équation 5.17) entre les données ab initio et les énergies calculées avec la surface de potentiel est de  $655\text{ cm}^{-1}$  environ. La valeur efficace (équation 5.18) est de  $670\text{ cm}^{-1}$ . Si on retire les points se trouvant dans le mur répulsif, c'est-à-dire les points dont la distance centre de masse - centre de masse est inférieure à  $3,2$  Å pour les géométries proches de 1b et 1c et  $3,5$  Å pour les géométries proches de 1a, l'écart type n'est plus que de  $131\text{ cm}^{-1}$  et la valeur efficace de  $160\text{ cm}^{-1}$ .

Si nous regardons la décomposition de ces courbes d'énergie potentielle réalisées par un calcul SAPT (figures 5.5 à 5.7) pour les différentes géométries nous constatons que l'induction n'est pas négligeable. De plus, si nous comparons notre surface de potentiel aux courbes SAPT (figure 5.19) la dispersion, la répulsion et l'électrostatique ne sont pas

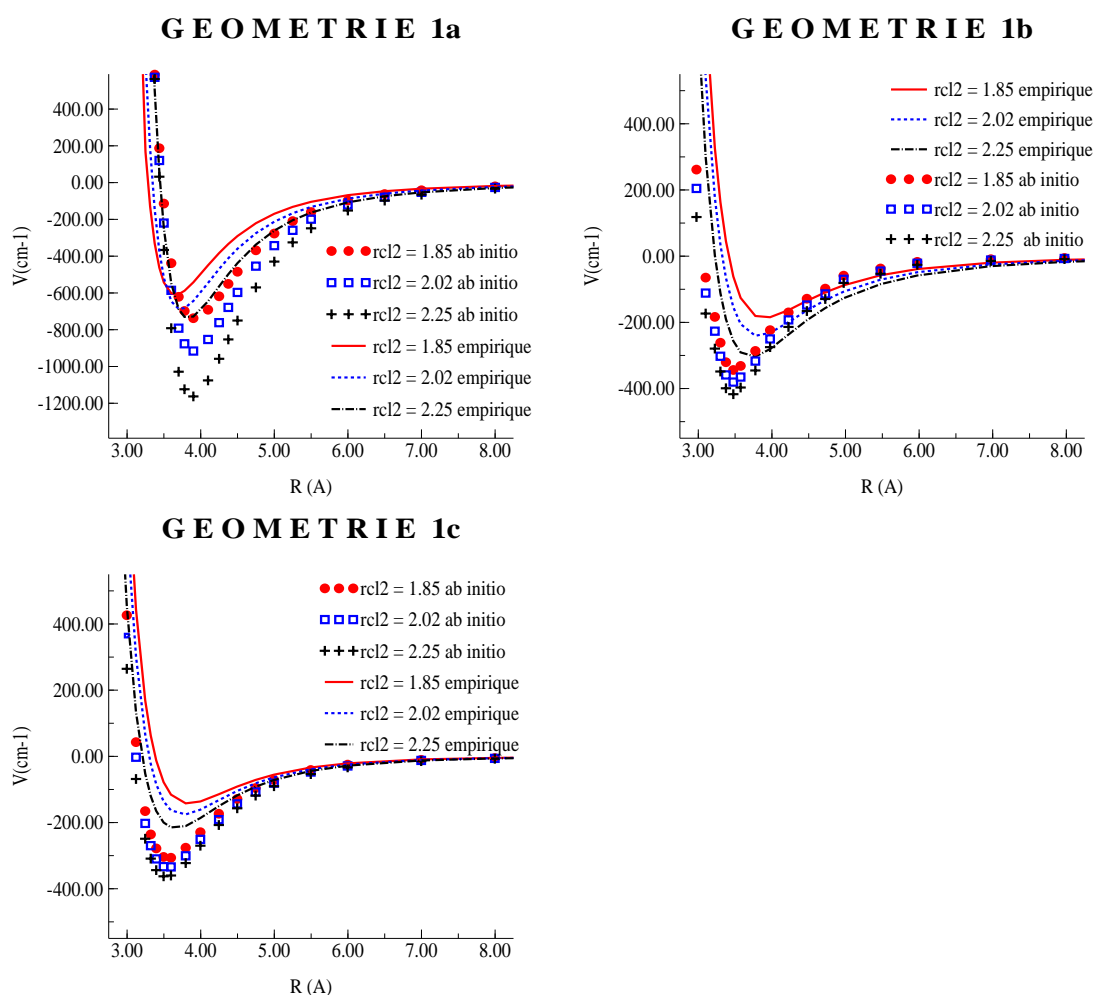


FIGURE 5.18 – Courbes d'énergie potentielle ab initio (calcul CCSD(T) )

suffisamment fortes pour des distances inférieures à 5  $\text{\AA}$ . Néanmoins, d'après ces figures nous pouvons constater que le comportement global des courbes est correct d'un point de vue purement qualitatif (i.e. les composantes sont attractives quand les composantes ab initio correspondantes le sont ou inversement répulsives le cas échéant).

Pour les énergies des agrégats (tableau 5.6) le résultat semble plus mitigé. En effet si les énergies sont en général du bon ordre de grandeur on peut constater que dans certains cas les énergies peuvent être égales à l'énergie ab initio alors que pour d'autres géométries l'énergie qui est calculée peut ne représenter que la moitié, voir le tiers de l'énergie ab

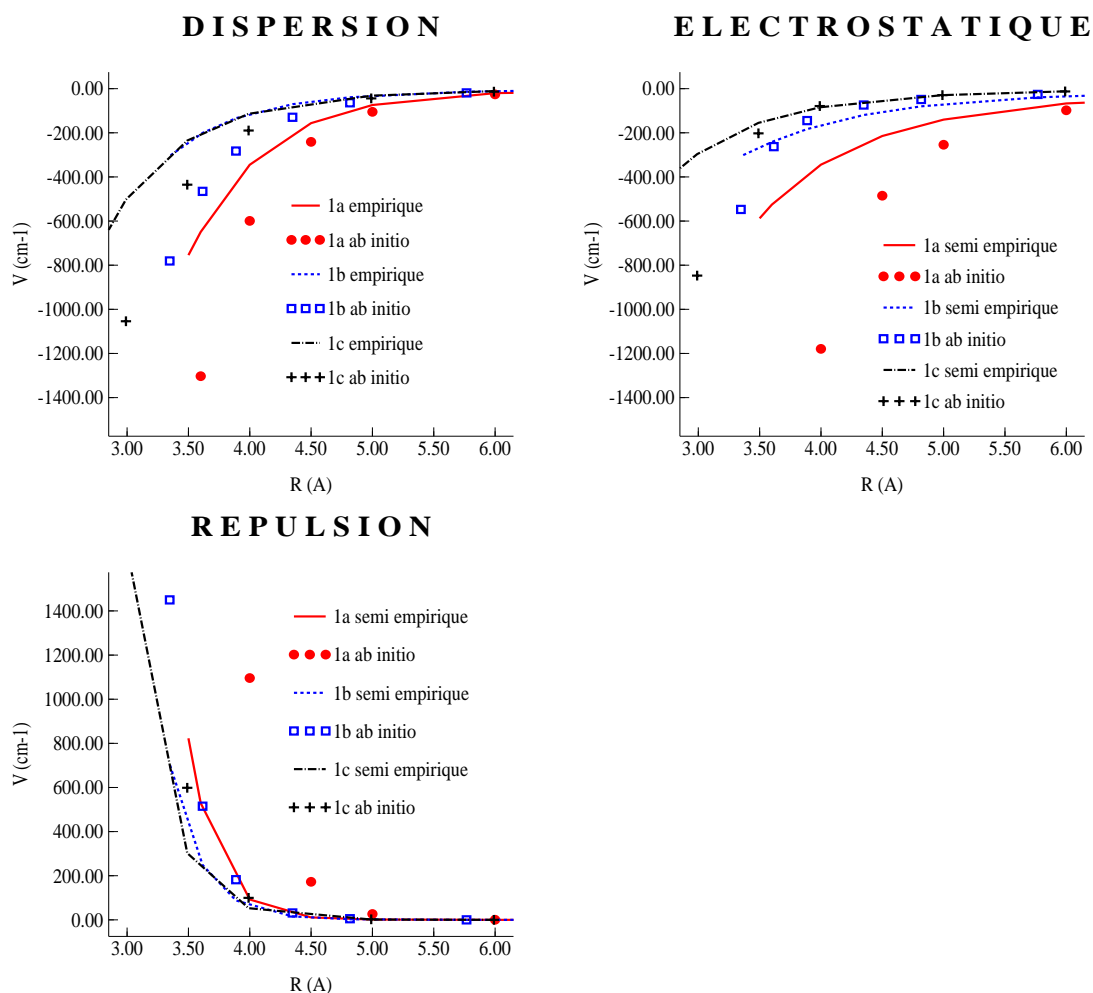


FIGURE 5.19 – Décomposition SAPT des courbes d'énergie potentielle pour les géométries 1a, 1b et 1c

initio en valeur absolue. Il existe même un cas où l'énergie obtenue avec notre surface de potentiel est supérieure à celle issue du calcul ab initio en valeur absolue.

Si on regarde les différentes surfaces (voir annexe 11.1) que nous avons tracées pour tester la surface d'énergie potentielle on peut constater la présence d'artefacts (i.e. des puits de potentiel profond de plusieurs dizaines de milliers de  $cm^{-1}$ ) à très courte distance sur les surfaces 4 et 7. Ces artefacts sont très localisés et, dans le cas de la surface 7, situé entre 0,97 et 1,08  $\text{Å}$  pour  $R_{ClH}$  et entre  $354^\circ$  et  $360^\circ$  pour epsilon et 0,99 et 1,75  $0^\circ$   $\text{Å}$  pour  $R_{ClH}$  et entre  $0^\circ$  et  $2,8^\circ$  pour epsilon. Pour la surface 4 ces artefacts, extrêmement attractifs,



Géométrie	Énergie potentiel ab initio mp2 ( $cm^{-1}$ )	Énergie potentiel semi empirique ( $cm^{-1}$ )
1a	-993,31	-640,06
1b	-276,31	-157,39
1c	-213,35	-118,92
2a	-1605,38	-772,96
2b	-1762,78	-1280,11
2c	-1220,65	-905,87
3a	-1210,16	-786,95
3b	-2067,06	-804,44
3c	-517,64	-710,01
3d	-2322,39	-1318,58
4a	-1038,78	-1035,28
4b	-2567,22	-832,42
4c	-2927,47	-1423,51
5a	-1343,07	-1112,23
5b	-1423,51	-1003,80
5c	-1514,45	-1196,17

TABLE 5.6 – Énergies des agrégats calculés avec la surface de potentiel empirique sans induction

se trouvent de part et d'autre d'un maximum très répulsif. Ils correspondent à des angles gamma et delta autour de  $180^\circ$  et à des distances Cl-O entre 0,6 et 1,4 Å. Néanmoins ces artefacts sont séparés de la région de la surface de potentiel qui nous intéresse par une barrière d'énergie assez haute. Si on regarde une décomposition de l'énergie potentielle (ici les figures 5.20 et 5.21 donnent l'exemple de la surface 4) pour ces surfaces, on se rend compte que ces artefacts proviennent de l'électrostatique. Ce qui est compréhensible car la décomposition de l'énergie électrostatique en termes multipolaires n'est plus valide pour des distances aussi courtes.

Les minima locaux (i.e. hors artefact) des surfaces 1 et 4 donnent des minima pour des distances inférieures au calcul ab initio de 0,1 Å environ. La variation des angles bêta (surface 1) et delta (surface 4) nous donnent respectivement une géométrie où tous les atomes sont dans le même plan (On peut noter que cette géométrie, bêta =  $50^\circ$  environ,

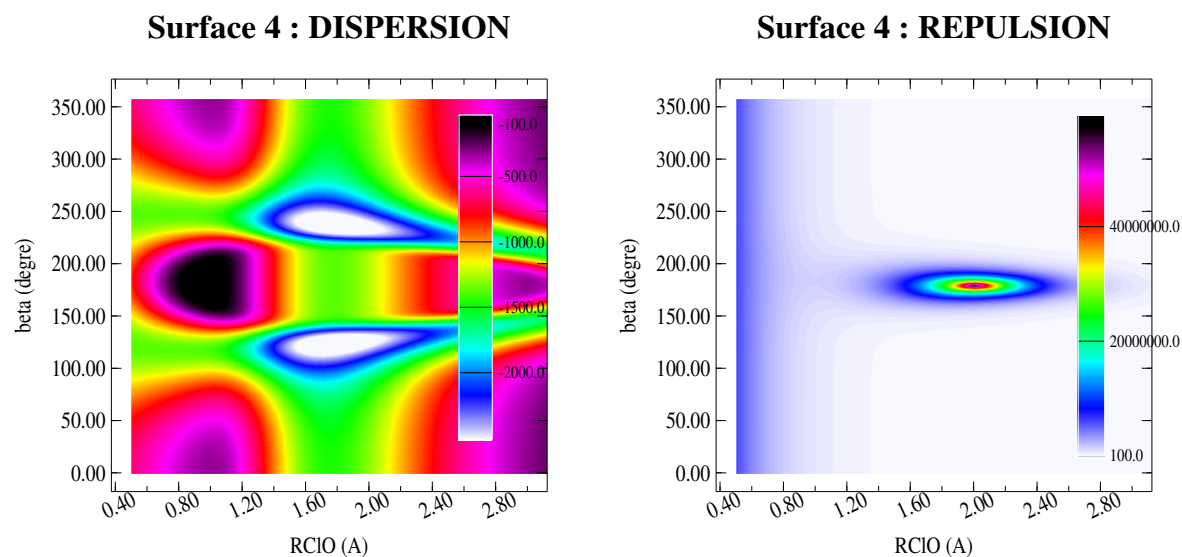


FIGURE 5.20 – Décomposition de l'énergie potentielle appliquée à la surface 4 : dispersion et répulsion

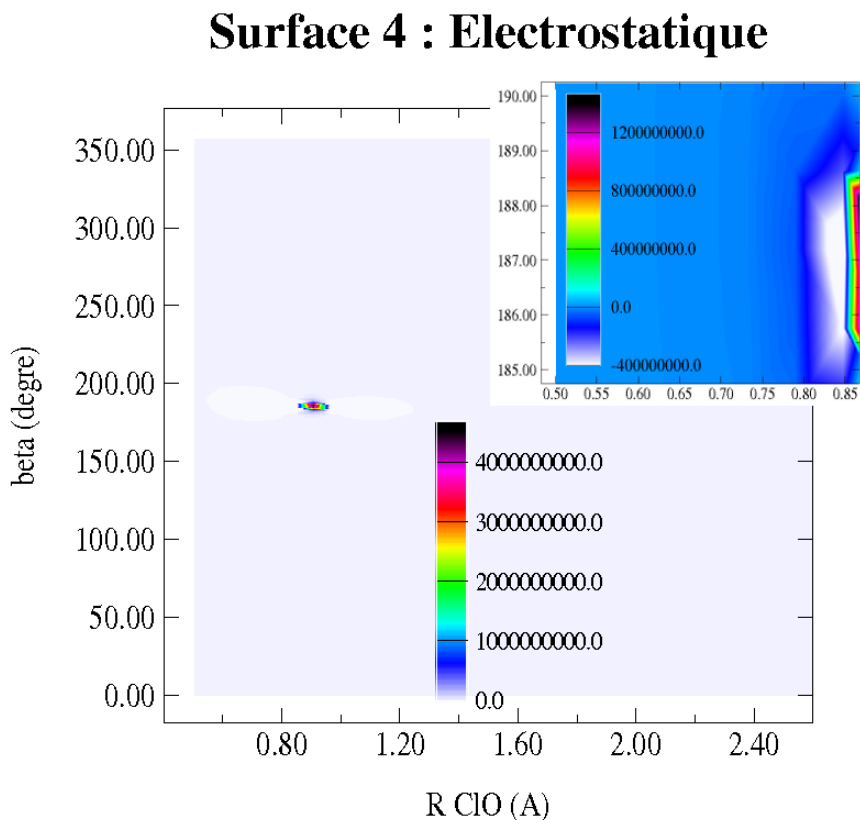


FIGURE 5.21 – Décomposition de l'énergie potentielle appliquée à la surface 4 : électrostatique

est intermédiaire entre les deux géométries 1a que l'on peut obtenir en variant l'angle bêta,  $\beta = 0^\circ$  et  $98^\circ$ , voir figure 5.22) et une géométrie où le chlore le plus éloigné se retrouve du même côté de l'axe O-Cl que les atomes d'hydrogène au lieu d'être sur l'axe (la liaison Cl-Cl formant un angle de plus de  $30^\circ$  avec l'axe O-Cl, similaire au cas  $320^\circ$  de la figure 5.22). On peut noter également que ces minima sont trop hauts en énergie de presque  $200 \text{ cm}^{-1}$  et que dans le cas de la surface 1, la différence d'énergie entre le minimum pour  $\beta = 50^\circ$  et les points  $\beta = 0^\circ$  ou  $98^\circ$  (pour une même distance Cl-O) n'est que d'une soixantaine de  $\text{cm}^{-1}$  (ce qui est légèrement supérieur à la valeur trouvée dans la littérature [111]).

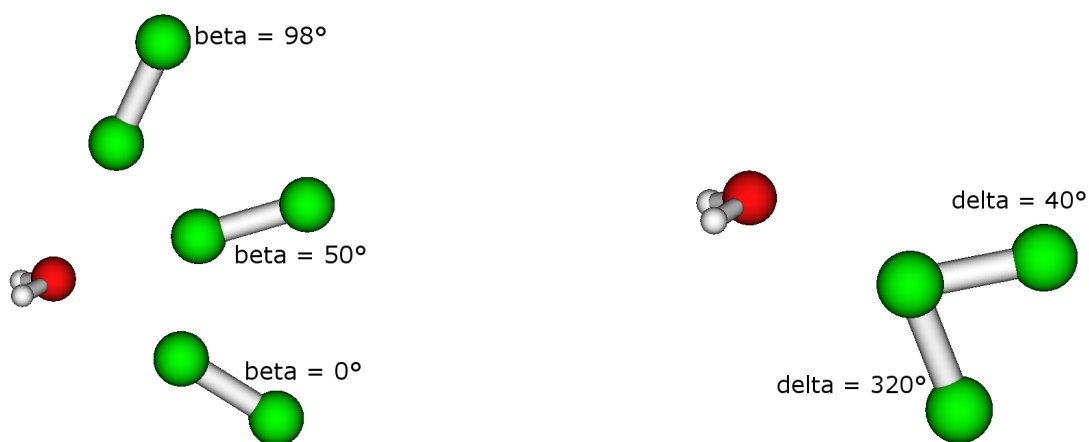


FIGURE 5.22 – Exemples de géométries remarquables des surfaces 1 et 4

La surface 7 possède deux minima locaux situés en  $R_{\text{ClH}}=2,80 \text{ \AA}$  et  $\varepsilon=70^\circ$  et  $R_{\text{ClH}}=2,80 \text{ \AA}$  et  $\varepsilon=295^\circ$ . Ces deux minima sont à la fois plus éloignés de  $0,2 \text{ \AA}$  et  $0,1 \text{ \AA}$  respectivement pour la distance  $R_{\text{ClH}}$  et “plus proche” car les angles plus petits rapprochent la liaison OH de l'axe moléculaire de  $\text{Cl}_2$  (c'est-à-dire que l'oxygène est plus proche du second chlore pour ces géométries). On peut noter que le minimum le plus proche de la géométrie 1b a une énergie correcte alors que l'énergie du minimum le plus proche de la géométrie “pseudo” 1c est trop bas d'une centaine de  $\text{cm}^{-1}$  (alors qu'il devrait avoir une énergie

plus haute que 1c). De plus, on observe une inversion dans l'ordre des énergies. C'est le minimum le plus proche de la géométrie 1c qui a l'énergie la plus basse.

L'étude des points supplémentaires (tableau 5.7) donne des résultats similaires à l'étude des agrégats. Certaines géométries sont plus ou moins bien reproduites, d'autres ne le sont pas du tout. L'ensemble de ces résultats indique que le potentiel est très dépendant des orientations.

L'écart type entre les données ab initio et les points calculés est de  $760\text{ cm}^{-1}$  pour cette série de points. La valeur efficace est elle de  $746\text{ cm}^{-1}$ . Pour l'ensemble des points de la surface correspondant au cas du dimère pour lesquels on a des données ab initio l'écart type est de  $661\text{ cm}^{-1}$  et la valeur efficace est de  $674\text{ cm}^{-1}$ .

Point n°	Énergie ab initio	Énergie calculée	Point n°	Énergie ab initio	Énergie calculée
1	1777,20	2825,20	14	281,03	-216,06
2	3201,30	1668,79	15	420,83	477,60
3	1610,40	1606,26	16	1193,29	2286,26
4	3692,82	4354,75	17	-61,70	-667,12
5	-368,11	-650,84	18	700,37	-341,38
6	3807,28	4229,31	19	-770,25	-660,94
7	-7,97	-98,57	20	-355,18	-554,26
8	243,78	87,76	21	-751,09	-604,51
9	6407,51	8794,92	22	-209,68	-433,35
10	-131,96	-500,68	23	-24,43	-292,21
11	1116,42	1188,73	24	-119,94	-400,51
12	448,69	-19,49	25	121,96	-231,84
13	346,64	-271,94			

TABLE 5.7 – Énergie potentiel  $Cl_2 - H_2O$  pour les points supplémentaires (énergie en  $cm^{-1}$ )

## 5.2 Nouveau développement

### 5.2.1 Ajout de l'induction

Comme nous l'avons vu précédemment avec la décomposition SAPT de l'énergie potentielle ab initio, l'induction n'est pas négligeable pour ce système car la molécule de Cl<sub>2</sub> est plutôt polarisable. Nous avons donc réécrit l'équation 5.1 en incluant cette composante.

$$V_{\text{Cl}_2\text{-glace}} = \sum_{k=1}^N V_{\text{disp}} + V_{\text{rep}} + V_{\text{elec}} + V_{\text{induc}} \quad (5.19)$$

#### 5.2.1.1 Développement théorique

Comme pour la partie électrostatique, l'induction a été écrite dans le cadre d'un développement multipolaire [173].

L'induction est une interaction à longue portée qui représente la distorsion de la densité électronique due au champ créé par les molécules environnantes. L'induction créée par la densité de charge autour de la molécule  $k$  sur la molécule  $j$  s'écrit :

$$\begin{aligned} V_{\text{induc}}^{k \rightarrow j} &= -\frac{1}{2} \vec{F}_{jk} \cdot \overrightarrow{\mu}_j^{\text{induit}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{m \in k} \sum_{\alpha} F_{jm_k \alpha} \mu_{j\alpha}^{\text{induit}} \end{aligned} \quad (5.20)$$

avec les composantes du champ  $\vec{F}$  :

$$F_{jm_k \alpha} = -\nabla_{\alpha} E_{jm_k} \quad (5.21)$$

Or de l'équation (5.8) on peut tirer :

$$\begin{aligned}
 V_{elec}^{kj} &= \sum_{i \in j} \sum_{m \in k} \frac{e_i e_k}{r_{im}} \\
 &= \sum_{i \in j} e_i E_{ki}
 \end{aligned} \tag{5.22}$$

En suivant un raisonnement similaire à celui utilisé pour obtenir l'équation 5.12, l'énergie électrostatique s'écrit :

$$\begin{aligned}
 E_{ki} &= \sum_{m \in k} E_{mi} \\
 &= \sum_{m \in k} \frac{e_{m_k}}{r_{im}} \\
 &= \sum_{m \in k} \frac{e_{m_k}}{\|\vec{R} + \vec{r}_m - \vec{r}_i\|} \\
 E_{ki} &= \sum_{m \in k} \left[ Q_m T - \sum_{\alpha} \mu_{m\alpha} T_{\alpha} + \frac{1}{3} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \Theta_{m\alpha\beta} T_{\alpha\beta} + \dots \right] \\
 &= \sum_{m \in k} \left[ \frac{Q_m}{R_{mi}} - \frac{\vec{\mu}_m \cdot \vec{R}_{im}}{R_{im}^3} + \frac{1}{3} \frac{3\vec{R}_{mi} \cdot \Theta_m \cdot \vec{R}_{mi} - R_{mi}^2 \text{Trace}(\Theta_m)}{R^5} + \dots \right] \\
 &= \sum_{m \in k} \left[ E_{im}^Q + E_{im}^{\mu} + E_{im}^{\Theta} + \dots \right]
 \end{aligned} \tag{5.23}$$

D'où l'expression du champ  $\vec{F}$  :

$$\begin{aligned}
 F_{jm_k\alpha} &= -\nabla_{\alpha} \sum_{m \in k} \left[ Q_m T - \sum_{\beta} \mu_{m\alpha} T_{\beta} + \frac{1}{3} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \Theta_{m\beta\gamma} T_{\beta\gamma} + \dots \right] \\
 &= \sum_{m \in k} \left[ -Q_m T_{\alpha} + \sum_{\beta} \mu_{m\beta} T_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \Theta_{m\beta\gamma} T_{\alpha\beta\gamma} + \dots \right] \\
 \vec{F}_{jk} &= \sum_{m \in k} \left[ \vec{F}_{jm}^Q + \vec{F}_{jm}^{\mu} + \vec{F}_{jm}^{\Theta} + \dots \right]
 \end{aligned} \tag{5.24}$$

De plus, les composantes du dipôle induit  $\mu_j^{induit}$  peuvent être réécrites comme étant le produit scalaire entre la matrice de polarisabilité de la molécule  $j$  et le champ créé par la distribution de charges  $m$  autour de  $j$ .

$$\begin{aligned}\overrightarrow{\mu_j^{induit}} &= \sum_{m \in k} \alpha_j \cdot \overrightarrow{F_{jm}} \\ \mu_{j\alpha}^{induit} &= \sum_{m \in k} \sum_{\alpha'} \alpha_{\alpha\alpha'}^j F_{jm\alpha'}\end{aligned}\quad (5.25)$$

où  $\alpha_{\alpha\alpha'}^j$  est l'élément  $\alpha\alpha'$  du tenseur de polarisabilité de la molécule  $j$  qui s'écrit dans le repère moléculaire :

$$\alpha_j = \begin{bmatrix} a_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & a_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & a_{zz} \end{bmatrix}$$

En introduisant (5.25) et (5.24) dans (5.20) on obtient :

$$\begin{aligned}V_{induc}^{k \rightarrow j} &= -\frac{1}{2} \sum_{m \in k} \overrightarrow{F_{jm}} \cdot \alpha_j \cdot \overrightarrow{F_{jm}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{m \in k} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} F_{jm\alpha} \alpha_{\alpha\alpha'}^j F_{jm\alpha'} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{m \in k} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \left[ -Q_m T_{\alpha} + \sum_{\beta} \mu_{m\beta} T_{\alpha\beta} - \frac{1}{3} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \Theta_{m\beta\gamma} T_{\alpha\beta\gamma} + \dots \right] \alpha_{\alpha\alpha'}^j \times \\ &\quad \left[ -Q_m T_{\alpha'} + \sum_{\beta'} \mu_{m\beta'} T_{\alpha'\beta'} - \frac{1}{3} \sum_{\beta'} \sum_{\gamma'} \Theta_{m\beta'\gamma'} T_{\alpha'\beta'\gamma'} + \dots \right]\end{aligned}\quad (5.26)$$

Dans notre cas l'induction créé par la molécule d'eau sur la molécule de polluant s'écrit :

$$\begin{aligned}
 V_{induc}^{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2} &= -\frac{1}{2} \left( \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} \overrightarrow{F_{jm}} \right) \cdot \alpha^{\text{Cl}_2} \cdot \left( \sum_{n \in \text{H}_2\text{O}} \overrightarrow{F_{jn}} \right) \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \left( \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} Q_m T_{\alpha} \right) \alpha_{\alpha\alpha'}^{\text{Cl}_2} \left( \sum_{n \in \text{H}_2\text{O}} Q_n T_{\alpha'} \right) \\
 V_{induc}^{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2} &= -\frac{1}{2} \left( \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} Q_m \frac{\overrightarrow{R_{mj}}}{R_{mj}^3} \right) \cdot \alpha^{\text{Cl}_2} \cdot \left( \sum_{n \in \text{H}_2\text{O}} Q_n \frac{\overrightarrow{R_{nj}}}{R_{nj}^3} \right) \quad (5.27)
 \end{aligned}$$

La polarisabilité de  $\text{Cl}_2$  a été obtenue de manière ab-initio par un calcul MRCI et utilisant une base aug-cc-pV6Z. Tout comme pour le quadripôle, la matrice de polarisabilité doit être exprimée dans le repère où on effectue le calcul. Comme précédemment pour le quadripôle, nous devons appliquer la matrice de changement de repère  $P$  à ce tenseur.

Dans notre cas la matrice de polarisabilité dans le repère moléculaire s'écrit :

$$\alpha^{\text{Cl}_2} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx}^{\text{Cl}_2} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy}^{\text{Cl}_2} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz}^{\text{Cl}_2} \end{bmatrix}$$

avec :

$$\begin{aligned}
 \alpha_{xx}^{\text{Cl}_2} = \alpha_{yy}^{\text{Cl}_2} &= a_1^f \left[ \exp\left(-R_{\text{Cl}_2} a_2^f\right) \left(1 - a_3^f R_{\text{Cl}_2}\right) - \frac{a_4^f}{R_{\text{Cl}_2}^6 + \frac{a_5^f}{R_{\text{Cl}_2}^6}} \right] \left[ \frac{1}{\exp\frac{R_{\text{Cl}_2} - a_6^f}{a_7^f} + 1} \right] + a_8^f \\
 \alpha_{zz}^{\text{Cl}_2} &= b_1^f \left[ \exp\left(-R_{\text{Cl}_2} b_2^f\right) \left(1 - b_3^f R_{\text{Cl}_2}\right) - \frac{b_4^f}{R_{\text{Cl}_2}^6 + \frac{b_5^f}{R_{\text{Cl}_2}^6}} \right] \left[ \frac{1}{\exp\frac{R_{\text{Cl}_2} - b_6^f}{b_7^f} + 1} \right] + b_8^f
 \end{aligned}$$



$\alpha_{zz}^{\text{Cl}_2}$	Valeur	$\alpha_{zz}^{\text{Cl}_2}$	Valeur	$\alpha_{xx}^{\text{Cl}_2}$	Valeur	$\alpha_{xx}^{\text{Cl}_2}$	Valeur
$a_1^f$	58,0757	$a_5^f$	-47428,3	$b_1^f$	-602,646	$b_5^f$	-108,807
$a_2^f$	1,39042	$a_6^f$	4,78916	$b_2^f$	1,05357	$b_6^f$	6,32316
$a_3^f$	-196,043	$a_7^f$	-0,500686	$b_3^f$	2,07837	$b_7^f$	-0,731771
$a_4^f$	6485,37	$a_8^f$	29,9933	$b_4^f$	-1204,61	$b_8^f$	29,458

TABLE 5.8 – Paramètres pour le calcul des composantes de la matrice de polarisabilité exprimés en ua

et dans le repère absolu :  $\alpha^{\text{absolu}} = P\alpha^{\text{moléculaire}}P^{-1}$

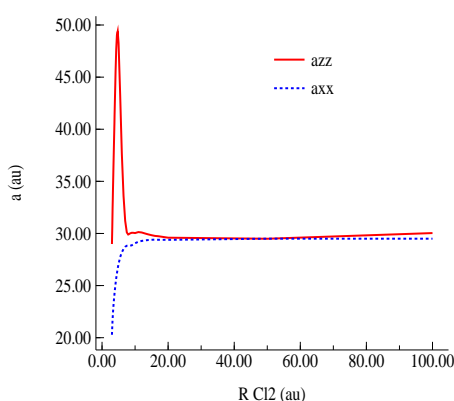


FIGURE 5.23 – Polarisation de  $\text{Cl}_2$  en fonction de la coordonnée interne  $R_{\text{Cl}_2}$  d'après les calculs MRCI

De la même façon, l'induction créée par la molécule de  $\text{Cl}_2$  sur  $\text{H}_2\text{O}$  s'écrit :

$$V_{\text{induc}}^{\text{Cl}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}} = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha'} \left[ -\frac{1}{3} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \Theta_{\text{Cl}_2\beta\gamma} T_{\alpha\beta\gamma} \right] \alpha_{\alpha\alpha'}^{\text{H}_2\text{O}} \left[ -\frac{1}{3} \sum_{\beta'} \sum_{\gamma'} \Theta_{\text{Cl}_2\beta'\gamma'} T_{\alpha'\beta'\gamma'} \right] \quad (5.28)$$

où  $\alpha_{\alpha\alpha'}^{\text{H}_2\text{O}}$  est la polarisabilité de  $\text{H}_2\text{O}$ . Néanmoins cette dernière contribution est extrêmement faible (environ cinq cent fois plus faible, voir figure 5.24), c'est pourquoi nous avons choisi de l'ignorer.

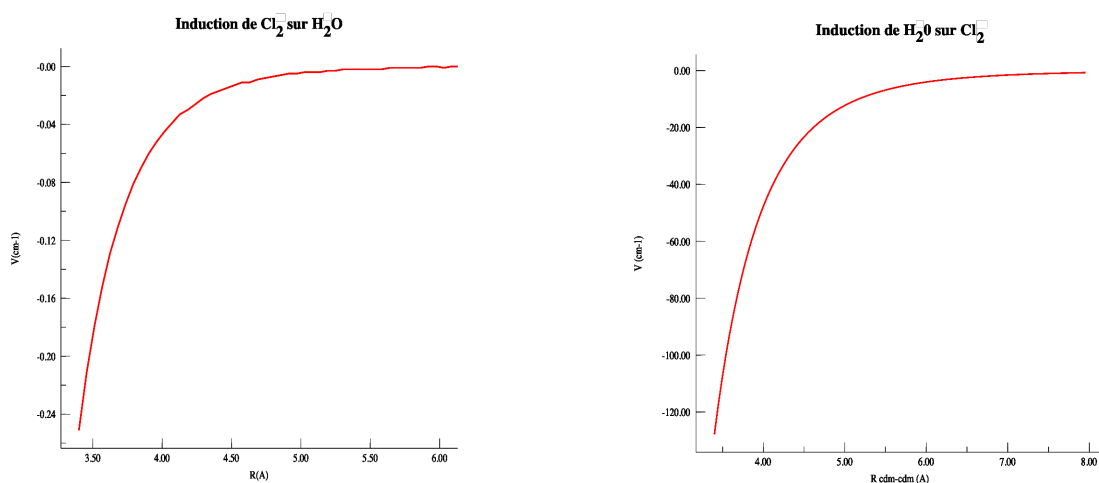


FIGURE 5.24 – Contribution d'induction pour la géométrie 1a

### 5.2.1.2 Résultat

Les courbes d'énergie potentielle obtenues (figure 5.25) sont bien plus proches des valeurs ab initio que pour la surface de potentiel sans induction pour la géométrie 1a. Pour les géométries 1b et 1c le constat est encore meilleur, en particulier pour les grandes valeurs de  $R_{\text{Cl}_2}$ . Néanmoins on constate que l'on a toujours un décalage important de la position des fonds des puits d'énergie potentielle en fonction de la distance entre les deux atomes de chlore. À nouveau, ce décalage est d'environ  $0,5 \text{ Å}$  entre la position des minima pour les courbes d'énergie potentielle pour  $R_{\text{Cl}_2} = 1,85 \text{ Å}$  et  $R_{\text{Cl}_2} = 2,25 \text{ Å}$ .

Pour ces courbes l'écart type est de  $568 \text{ cm}^{-1}$ . Ceci représente une légère amélioration par rapport à la précédente version de la surface de potentiel. De même la valeur efficace est de  $568 \text{ cm}^{-1}$ . Néanmoins si on ne considère que les points qui ne sont pas dans le mur répulsif l'écart type et la valeur efficace sont de  $105 \text{ cm}^{-1}$  et  $115 \text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont très proche de celles obtenues pour la précédente version de la surface d'énergie potentielle.

La figure 5.26 montre les différentes composantes de l'énergie potentielle. Sur ces courbes on peut voir que l'induction n'est pas suffisamment attractive pour des distances inférieures à  $5 \text{ Å}$  et que les trois courbes sont presque confondues. Ce constat rejoint celui

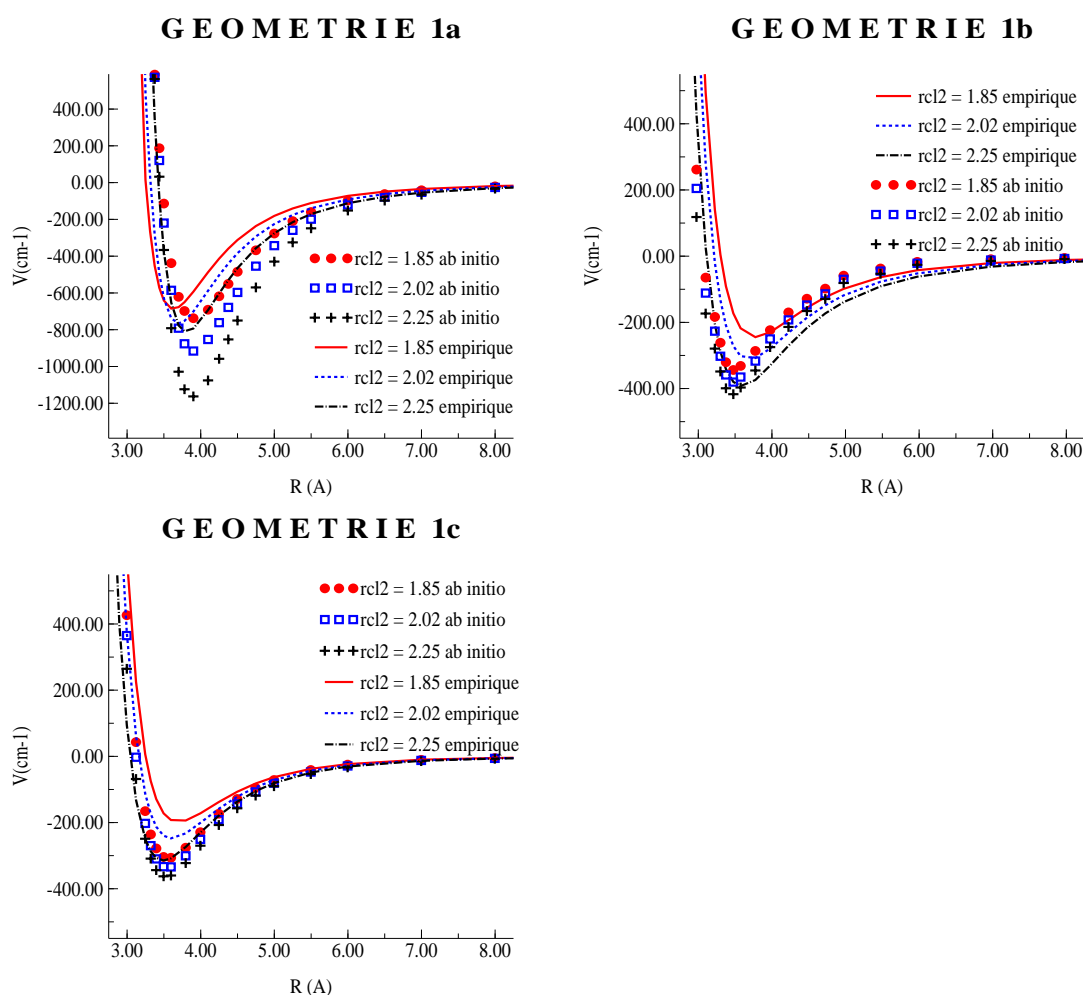


FIGURE 5.25 – Comparaison des courbes d'énergie potentielle classiques empiriques avec induction avec les données ab initio

que l'on avait fait précédemment pour les autres composantes.

Comme précédemment on peut constater que les énergies des agrégats (tableau 5.9) et des points supplémentaires (tableau 5.10) ne sont, pour certaines géométries, pas trop mauvaises, alors que pour d'autres géométries notre surface de potentiel échoue complètement à reproduire l'énergie ab initio.

Pour l'ensemble des points correspondant au dimère, l'écart type et la valeur efficace sont de  $583 \text{ cm}^{-1}$ . En ce qui concerne les points pour lesquels on a l'énergie ab initio, on peut constater une très légère amélioration pour les géométries correspondant aux minima

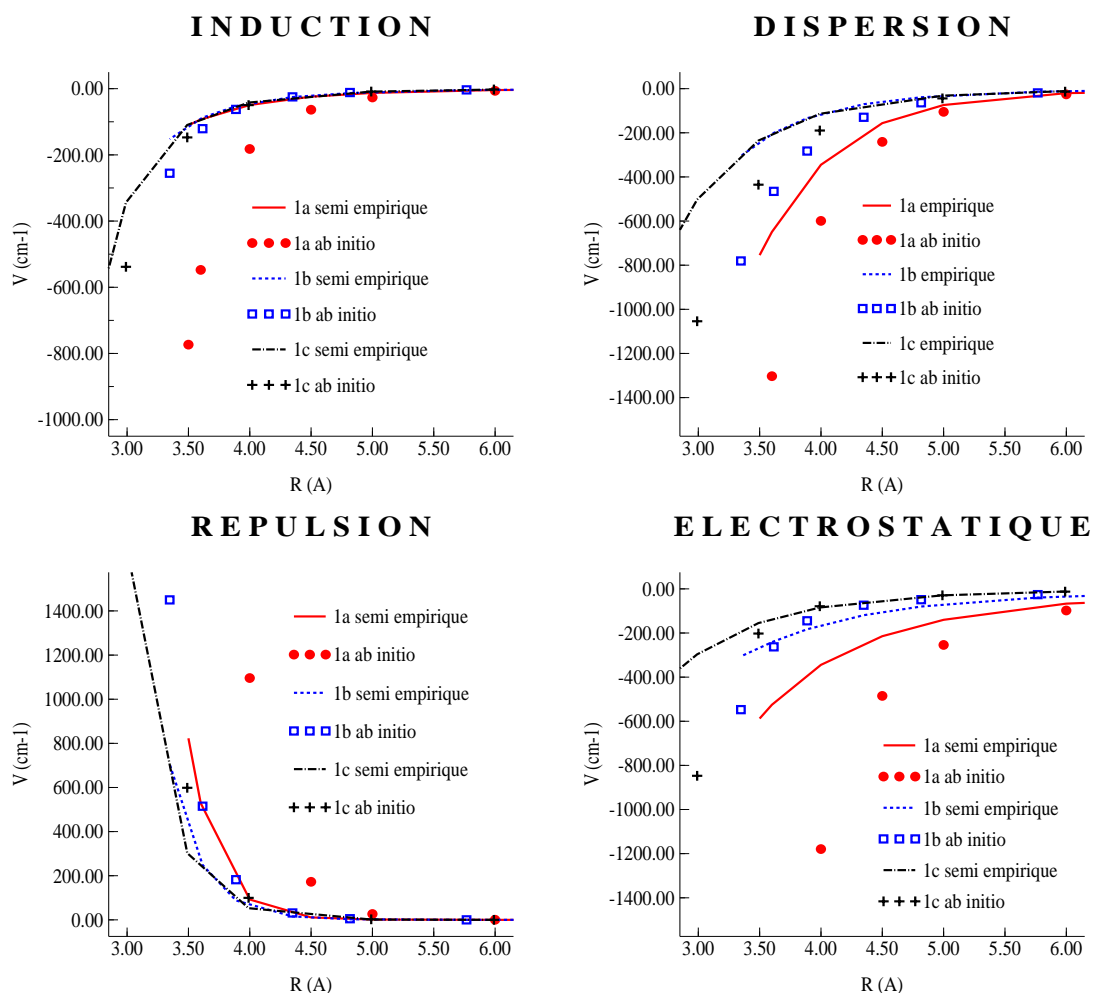


FIGURE 5.26 – Décomposition SAPT de l'énergie potentielle

mais une dégradation des résultats pour le reste de la surface.

Les surfaces de potentiel (annexe 11.2) 4 et 7 comportent à nouveau des artefacts à très courte distance. Mais cette fois-ci, ils sont beaucoup plus étendus. Si on étudie la décomposition de l'énergie potentielle pour ces surfaces on se rend compte que l'induction contribue elle aussi grandement à ces artefacts, voir même qu'elle amplifie le phénomène, car, comme pour l'électrostatique, le modèle de développement multipolaire n'est plus valable pour les courtes distances.

Comme précédemment l'étude des surfaces 1 et 4 fait apparaître des minima pour des

Géométrie	Énergie potentiel ab initio MP2 ( $cm^{-1}$ )	Surface d'énergie potentiel empirique avec induction ( $cm^{-1}$ )
1a	-993,29	-696,00
1b	-276,30	-272,81
1c	-213,35	-241,33
2a	-1605,35	-867,38
2b	-1762,74	-1283,58
2c	-1220,63	-1059,74
3a	-1210,14	-853,39
3b	-2067,02	-1024,77
3c	-517,63	-839,40
3d	-2322,34	-1374,52
4a	-1038,76	-1122,70
4b	-2567,17	-1503,93
4c	-2927,41	-1479,44
5a	-1343,04	-1234,62
5b	-1423,48	-1073,73
5c	-1503,93	-1412,99

TABLE 5.9 – Énergies des agrégats calculés avec la surface de potentiel empirique avec ajout de l'induction

distances Cl-O trop courtes (voir légèrement plus courtes que pour la surface de potentiel précédente établie sans induction) et des angles bêta et delta assez éloignés de la géométrie 1a (le minimum due à la variation de l'angle delta existe cette fois pour un angle de  $40^\circ$  entre l'axe Cl-O et la liaison entre les deux chlores, alors que l'angle bêta à la même valeur que précédemment, soit  $50^\circ$  environ, voir figure 5.22). Dans ce cas, les minima de ces surfaces ne sont éloignés en énergie que d'une centaine de  $cm^{-1}$  de l'énergie ab initio de la géométrie 1a.

La surface 7 donne à nouveau elle aussi des minima "trop éloignés" en  $R_{ClH}$  (même si cette fois la différence avec les distances pour les géométries 1b et 1c sont plus petites, seulement 0,1 et 0,05 Å respectivement) et "trop proches" en  $R_{ClO}$  (dus aux minima obtenus en variant l'angle epsilon). Les énergies de ces minima ont, comme pour les surfaces 1 et 4, baissés. Le minimum le plus proche de la géométrie 1b se trouve maintenant

Point n°	Énergie ab initio	Énergie calculée	Point n°	Énergie ab initio	Énergie calculée
1	1777,20	2719,21	14	281,03	-321,16
2	3201,30	901,29	15	420,83	356,41
3	1610,40	1572,98	16	1193,29	2159,61
4	3692,82	4299,41	17	-61,70	-734,80
5	-368,11	-766,97	18	700,37	-431,30
6	3807,29	4117,38	19	-770,25	-719,28
7	-7,97	-136,87	20	-355,18	-617,60
8	243,78	45,57	21	-751,08	-663,12
9	6407,51	8625,86	22	-209,68	-601,43
10	-131,96	-593,31	23	-24,43	-470,54
11	1116,42	1161,50	24	-119,94	-606,91
12	448,69	-135,41	25	121,96	-443,62
13	346,64	-381,29			

TABLE 5.10 – Points supplémentaires (énergie en  $cm^{-1}$ )

200  $cm^{-1}$  trop bas par rapport à l'énergie potentielle ab initio et le minimum le plus proche de 1c se trouve près de 300  $cm^{-1}$  trop bas par rapport à 1c. A nouveau on a une inversion entre les énergies correspondant au “minimum 1b” et au “minimum 1c”.

Afin de résoudre l'ensemble de ces problèmes et d'améliorer encore la surface de potentiel nous avons décidé de procéder à la paramétrisation de la surface de potentiel sur les surfaces ab initio et d'abandonner une partie des paramètres empiriques.

### 5.2.2 Ajustement de la surface de potentiel : Développement théorique

Afin d'ajuster la surface d'énergie potentielle sur les données ab initio il est nécessaire que la formule soit paramétrable. Pour la dispersion, le paramètre ajustable est le coefficient  $C_6$  et pour la répulsion ce sont les coefficients  $A$  et  $B$ . Dans le cas de l'électrostatique et l'induction ces paramètres seraient le quadripôle, la polarisabilité et les charges. Néanmoins ces paramètres ayant été respectivement calculés de façon ab initio et définis par le modèle utilisé pour représenter les molécules d'eau nous avons préféré les conserver tels quels. Pour corriger ces interactions nous avons de plus ajouté des fonctions d'amortisse-

ment.

### 5.2.2.1 Développement de la dispersion

Pour décrire la dispersion nous avons choisi une forme simple de l'énergie potentielle où la formule est réduite à une interaction en  $C_6/R^6$  entre les atomes de chlore et le centre de masse de la molécule d'eau (équation 5.2). Cependant de nombreuses études ont démontré que la contribution de dispersion pouvait être mieux reproduite lorsqu'on prenait en compte les termes en  $C_8/R^8$  et  $C_{10}/R^{10}$  [198–200]. Pour cette version de la formule de dispersion nous avons choisi de considérer de manière explicite les atomes d'hydrogène et d'oxygène de la molécule d'eau et non plus le centre de masse seulement. Nous avons donc réécrit la formule de dispersion sous la forme suivante. Par la suite cette formule sera mentionné sous le nom de formule Dis2 :

$$V_{disp} = \sum_k \sum_m \sum_i F_D(R_{mki}) \left[ \frac{C_6^{mki}}{R_{mki}^6} + \frac{C_8^{mki}}{R_{mki}^8} + \frac{C_{10}^{mki}}{R_{mki}^{10}} \right] \quad (5.29)$$

où  $F_D(R_{mki})$  représente la même fonction de *damping* que précédemment (équation 5.5) et où les rayons de coupures  $Rm$  des couples Cl-O et Cl-H valent respectivement 6,37 et 5,76 ua.

La contribution de dispersion comportant déjà une fonction de *damping* dont l'efficacité à déjà été prouvée (équation 5.5) nous avons décidé de ne pas la modifier.

### 5.2.2.2 Fonction d'écrantage pour la répulsion

Pour augmenter la flexibilité de la formule de répulsion on peut multiplier la partie exponentielle par un polynôme (voir le chapitre 11 de la référence [173]). Nous avons testé deux formes de polynômes de degrés deux.

– formule Rep1 :

$$F_R(R_{i,m_k}) = 1 - D_{i,m_k}^{rep} \left( R_{i,m_k} - C_{i,m_k}^{rep} R_{Cl_2} \right)^2 \quad (5.30)$$

Cette formule n'est pas la forme la plus simple que l'on aurait pu choisir car en plus de dépendre de  $R_{im}$  elle est aussi fonction de la distance entre les deux atomes de chlore. Le choix d'inclure une dépendance en  $R_{Cl_2}$  dans la fonction de *damping* peut s'expliquer par le raisonnement suivant. Comme nous l'avons rappelé dans la partie 5.1.1.1, la répulsion est un phénomène d'origine purement quantique puisque c'est l'interprétation classique du principe d'exclusion de Pauli. Quand nous appliquons ce principe lors de l'approche des deux molécules, l'état de chaque particule du système dépend de toute la molécule à laquelle elle appartient et non uniquement de l'atome considéré. Introduire une dépendance de la formule en fonction des paramètres internes de la molécule peut en quelque sorte réintroduire artificiellement de lien existant au sein de la molécule.  $H_2O$  est une molécule où la densité électronique est principalement concentrée sur l'atome d'oxygène, c'est pourquoi nous n'avons pas mis de paramètre dépendant de la structure de cette molécule. Par contre ce n'est pas le cas pour  $Cl_2$  ; d'où l'introduction de  $R_{Cl_2}$  dans la fonction de *damping*.

– formule Rep2 :

$$F_R(R_{i,m_k}) = 1 + C_{i,m_k}^{rep} R_{i,m_k} + D_{i,m_k}^{rep} R_{i,m_k}^2 \quad (5.31)$$

Cette formule est simplement un polynôme de degré 2 ne dépendant pas de la distance interne  $R_{Cl_2}$ .

La répulsion s'écrit alors :

$$V_{rep} = \sum_k \sum_i \sum_{m_k} A_{i,m_k}^{rep} \exp\left(-B_{i,m_k}^{rep} R_{i,m_k}\right) F_R(R_{i,m_k}) \quad (5.32)$$

Après un grand nombre de tentative d'ajustement des paramètres de la surface de potentiel nous nous sommes rendu compte que la répulsion avait tendance à ne pas être



suffisamment répulsive à très courte distance. Nous avons donc entrepris de modifier la formule 5.30 en y ajoutant une fonction de Fermi multipliée par une exponentielle.

– formule Rep3 :

$$\begin{aligned}
 V_{rep} = \sum_k \sum_i \sum_{m_k} A_{i,m_k}^{rep} \left[ \exp \left( -B_{i,m_k}^{rep} R_{i,m_k} \right) \left( 1 - D_{i,m_k}^{rep} \left( R_{i,m_k} - C_{i,m_k}^{rep} R_{Cl_2} \right)^2 \right) \right. \\
 \left. + \exp \left( -E_{i,m_k}^{rep} R_{i,m_k} \right) \left( \exp \left( \frac{R_{i,m_k} - F_{i,m_k}^{rep}}{G_{i,m_k}^{rep}} \right) + 1 \right)^{-1} \right] \quad (5.33)
 \end{aligned}$$

L'avantage de cette formule est que lors du paramétrage de la totalité de la surface de potentiel, l'ajout d'une seconde exponentielle pour la partie répulsion ajoute plus de souplesse à l'expression mathématique décrivant la surface de potentiel.

### 5.2.2.3 Modèle de la pénétration de charge pour l'électrostatique

S'il donne des résultats très satisfaisants à longue distance, le modèle basé sur le développement multipolaire ponctuel que nous avons utilisé précédemment échoue à décrire correctement l'interaction électrostatique lorsque les deux multipôles sont trop proches l'un de l'autre. En effet, pour des raisons de coût de calcul, nous devons tronquer ce développement. À courte distance le recouvrement des densités électroniques des deux systèmes en interaction exige que celles-ci soient décrites le plus fidèlement possible par le modèle utilisé afin de reproduire convenablement l'énergie d'interaction électrostatique.

L'une des façons de corriger l'énergie électrostatique à courte distance est d'introduire les effets de pénétration de charges. Stone a expliqué l'origine de cet effet à travers l'exemple simple des hydrogéoïdes [173, 201]. Son raisonnement nous amène à considérer que l'énergie électrostatique  $\tilde{E}$  peut être réécrite comme étant le produit entre l'énergie calculée par un développement multipolaire  $E(R)$  (équation 5.23) et une fonction de *damping*  $f(R)$  spécifique au centre sur lequel on effectue ce développement [202, 203]. L'énergie

potentielle électrostatique créée par des multipôles placé en  $m$  et ressenti par un objet placé en  $j$  s'écrit alors :

$$\tilde{V}_{elec}^{jk} = \int \tilde{\rho}_j(r_i) \tilde{E}_{ki}(r_m) dr_i \quad (5.34)$$

avec :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{ki} &= \sum_{m \in k} f(r_{im}) E_{mi} \\ &= \int f(r_{im}) \rho_k(r_m) \frac{\vec{r}_{im}}{r_{im}^3} d\vec{r}_m \end{aligned} \quad (5.35)$$

En suivant un cheminement identique à celui suivi pour obtenir l'équation sans *damping* 5.23 (c'est-à-dire en réalisant un développement de Taylor de cette équation et en identifiant les multipôles), on obtient l'énergie potentielle électrostatique avec *damping* :

$$\tilde{E}_{ki} = \tilde{E}_{ki}^Q + \tilde{E}_{ki}^\mu + \tilde{E}_{ki}^\ominus + \dots \quad (5.36)$$

avec :

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{ki}^Q &= \sum_{m \in k} \tilde{E}_{mi}^Q &&= \sum_{m \in k} Q_m \frac{f(R_{im})}{R_{im}} \\ \tilde{E}_{ki}^\mu &= \sum_{m \in k} \tilde{E}_{mi}^\mu &&= \sum_{m \in k} \sum_{\alpha} \Theta_{m\alpha} \mu_{m\alpha} \nabla_{\alpha} \frac{f(R_{im})}{R_{im}} \\ \tilde{E}_{ki}^\ominus &= \sum_{m \in k} \tilde{E}_{mi}^\ominus = \sum_{m \in k} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \Theta_{m\alpha\beta} \nabla_{\alpha} \nabla_{\beta} \frac{f(R_{im})}{R_{im}} \end{aligned}$$

...

Si on choisit pour fonction de *damping* la fonction :

$$f(R_{im}) = 1 - \exp(-a_{im}^{ele} R_{im})(1 + P_N(R_{im}))$$

avec  $P_N(R_{im}) = \sum_{n=1}^N a_{n_{im}}^{ele} R_{im}^n$  un polynôme quelconque. Cette fonction est une forme plus générale de la fonction de *damping* obtenue par Stone dans l'exemple des hydrogéoïdes [173].

On obtient :

$$\tilde{E}_{ki}^Q = \sum_{m \in k} Q_m \frac{1 - \exp(-a_{im}^{ele} R_{im})(1 + P_N(R_{im}))}{R_{im}} \quad (5.37)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{ki}^\mu &= \sum_{m \in k} \sum_{\alpha} -\mu_{m\alpha} \frac{R_{im\alpha}}{R_{im}^3} \left\{ 1 - \exp(-a_{im}^{ele} R_{im}) \left[ (1 + P_N(R_{im}))(1 + a_{im}^{ele} R_{im}) - R_{im} P'_N(R_{im}) \right] \right\} \\ &= \sum_{m \in k} -\frac{\vec{\mu}_\alpha \cdot \vec{R}_{im}}{R_{im}^3} \left\{ 1 - \exp(-a_{im}^{ele} R_{im}) \left[ (1 + P_N(R_{im}))(1 + a_{im}^{ele} R_{im}) - R_{im} P'_N(R_{im}) \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.38)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}_{ki}^\Theta &= \sum_{m \in k} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \Theta_{m\alpha\beta} \frac{3R_{im\alpha} R_{im\beta} - R_{im}^2 \delta_{\alpha\beta}}{R_{im}^5} \left\{ 1 - \exp(-a_{im}^{ele} R_{im}) \times \right. \\ &\quad \left[ (1 + P_N(R_{im}))(1 + a_{im}^{ele} R_{im}) - R_{im} P'_N(R_{im}) \right] \right\} + \Theta_{m\alpha\beta} \frac{R_{im\alpha} R_{im\beta}}{R_{im}^3} \exp(-a_{im}^{ele} R_{im}) \times \\ &\quad \left\{ - \left( a_{im}^{ele} \right)^2 [1 + P_N(R_{im})] + 2a_{im}^{ele} P'_N(R_{im}) - P''_N(R_{im}) \right\} \\ &= \sum_{m \in k} \frac{3\vec{R}_{im} \cdot \Theta_m \cdot \vec{R}_{im} - R_{im}^2 \text{Trace}(\Theta_m)}{R_{im}^5} \left\{ 1 - \exp(-a_{im}^{ele} R_{im}) \times \right. \\ &\quad \left[ (1 + P_N(R_{im}))(1 + a_{im}^{ele} R_{im}) - R_{im} P'_N(R_{im}) \right] \right\} + \frac{\vec{R}_{im} \cdot \Theta_m \cdot \vec{R}_{im}}{R_{im}^5} \exp(-a_{im}^{ele} R_{im}) \times \\ &\quad \left\{ - \left( a_{im}^{ele} \right)^2 [1 + P_N(R_{im})] + 2a_{im}^{ele} P'_N(R_{im}) - P''_N(R_{im}) \right\} \end{aligned} \quad (5.39)$$

où  $P'_N(R_{im})$ ,  $P''_N(R_{im})$  sont les premières et secondes dérivées de  $P_N(R_{im})$  par rapport à  $R_{im}$ .

Selon l'équation de Poisson on a :

$$\tilde{\rho}_k = -\frac{1}{4\pi} \nabla^2 \tilde{E}_{ki} \quad (5.40)$$

Si on développe l'équation 5.40 en utilisant l'équation 5.36 on obtient :

$$\tilde{\rho}_k = \tilde{\rho}_k^Q + \tilde{\rho}_k^\mu + \tilde{\rho}_k^\Theta + \dots \quad (5.41)$$

avec :

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_k^Q &= \sum_{m \in k} \tilde{\rho}_m^Q = \sum_{m \in k} Q_m \frac{\nabla^2 f(R_{im})}{R_{im}} \\ \tilde{\rho}_k^\mu &= \sum_{m \in k} \tilde{\rho}_m^\mu = \sum_{m \in k} \mu_{m\alpha} \nabla_\alpha \left( \frac{1}{r_{im}} \right) \nabla^2 f(r_{im}) + 2 \nabla \frac{Q_m}{r_{im}} \nabla f(r_{im}) \\ \tilde{\rho}_k^\Theta &= \sum_{m \in k} \tilde{\rho}_m^\Theta = \sum_{m \in k} \Theta_{m\alpha\beta} \nabla_\alpha \nabla_\beta \frac{1}{r_{im}} \nabla^2 f(r_{im}) + 2 \nabla \left( \mu_{m\alpha} \nabla_\alpha \frac{1}{r_{im}} \right) \nabla f(r_{im}) + f(r_{im}) \nabla^2 \frac{Q_m}{r_{im}} \end{aligned}$$

L'équation 5.34 peut alors être réécrite :

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{elec}^{kj} &= \int \tilde{\rho}_j(r_i) \tilde{E}_{ki}(r_m) d\vec{R}_i \\ &= \frac{1}{2} \left[ \int \tilde{\rho}_j(r_i) \tilde{E}_{ki}(r_m) d\vec{R}_i + \int \tilde{\rho}_k(r_m) \tilde{E}_{jm}(r_i) d\vec{R}_m \right] \quad (5.42) \end{aligned}$$

où les centres  $j$  et  $k$  sont associés respectivement aux fonctions de *damping*  $f$  et  $g$  :

$$\begin{aligned} f(R_{im}) &= 1 - \exp(-a_{im}^{ele} R_{im}) (1 + P_N^1(R_{im})) \\ P_N^1(R_{im}) &= \sum_{n=1}^N a_{n_{im}}^{ele} R_{im}^n \end{aligned}$$

$$g(R_{im}) = 1 - \exp(-b_{im}^{ele} R_{im})(1 + P_{N'}^2(R_{im}))$$

$$P_{N'}^2(R_{im}) = \sum_{n=1}^{N'} b_{n_{im}}^{ele} R_{im}^n$$

Cette expression (équation 5.42) peut être résolue en utilisant la méthode décrite par Coulson en 1942 [204].

Nous avons choisi le cas où  $P_N^1 = P_{N'}^2 = 0$ . L'énergie potentielle électrostatique pour l'interaction charges (placées sur les sites  $m$ ) quadripôle (placé au centre de masse de la molécule de Cl<sub>2</sub> noté  $j$ ) s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{elec}^{Cl_2-H_2O} = & \frac{1}{3} \sum_{m \in H_2O} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} Q_m \Theta_{j\alpha\beta} (3R_{mj\alpha}R_{mj\beta} - R_{mj}^2 \delta_{\alpha\beta}) / R_{mj}^5 \left\{ 1 - \exp(-a_{mj}^{ele} R_{mj}) \times \right. \\ & (b_{mj}^{ele})^2 / ((b_{mj}^{ele})^2 - (a_{mj}^{ele})^2) \left( 1 + a_{mj}^{ele} R_{mj} \right) - \exp(-b_{mj}^{ele} R_{mj}) (a_{mj}^{ele})^2 / ((a_{mj}^{ele})^2 - (b_{mj}^{ele})^2) \times \\ & \left. \left( 1 + b_{mj}^{ele} R_{mj} \right) \right\} + Q_m \Theta_{j\alpha\beta} \frac{R_{mj\alpha} R_{mj\beta}}{R_{mj}^5} \left[ \exp(-a_{mj}^{ele} R_{mj}) (b_{mj}^{ele})^2 (a_{mj}^{ele})^2 \times \right. \\ & \left. R_{mj}^2 / ((b_{mj}^{ele})^2 - (a_{mj}^{ele})^2) + \exp(-b_{mj}^{ele} R_{mj}) (b_{mj}^{ele})^2 (a_{mj}^{ele})^2 R_{mj}^2 / ((a_{mj}^{ele})^2 - (b_{mj}^{ele})^2) \right] \end{aligned}$$

Pour nos calculs, nous avons utilisé cette formule légèrement modifiée :

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{elec}^{Cl_2-H_2O} = & \frac{1}{3} \sum_{m \in H_2O} Q_m \frac{3\vec{R}_{mj} \cdot \vec{\Theta}_j \cdot \vec{R}_{mj} - R_{mj}^2 \text{Trace}(\Theta_j)}{R_{mj}^5} \left\{ 1 - \exp(-a_{mj}^{ele} R_{mj}) \times \right. \\ & (b_{mj}^{ele})^2 / ((b_{mj}^{ele})^2 - (a_{mj}^{ele})^2) \left( 1 + a_{mj}^{ele} R_{mj} \right) + \exp(-b_{mj}^{ele} R_{mj}) (a_{mj}^{ele})^2 / ((a_{mj}^{ele})^2 - (b_{mj}^{ele})^2) \times \\ & \left. \left( 1 + b_{mj}^{ele} R_{mj} \right) \right\} + Q_m \frac{\vec{R}_{mj} \cdot \vec{\Theta}_j \cdot \vec{R}_{mj}}{R_{mj}^5} \left[ \exp(-a_{mj}^{ele} R_{mj}) (b_{mj}^{ele})^2 (a_{mj}^{ele})^2 \times \right. \\ & \left. R_{mj}^2 / ((b_{mj}^{ele})^2 - (a_{mj}^{ele})^2) + \exp(-b_{mj}^{ele} R_{mj}) (b_{mj}^{ele})^2 (a_{mj}^{ele})^2 R_{mj}^2 / ((a_{mj}^{ele})^2 - (b_{mj}^{ele})^2) \right] \end{aligned} \quad (5.43)$$

### 5.2.2.4 Écrantage de l'induction

Pour obtenir la fonction de *damping* sur l'induction nous avons réécrit le champ  $\vec{F}$  (équation 5.24) en partant de la définition de l'énergie potentielle électrostatique avec *damping* définie par le modèle de la pénétration de charge dans le paragraphe précédent (équations 5.36 à 5.39).

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}_{mi\alpha} &= -\nabla_{\alpha} \tilde{E}_{mi}^Q \\
 &= -\nabla_{\alpha} \left( Q_m \frac{1 - \exp(-a_{mi}^{ind} R_{mi}) [1 + P_N(R_{mi})]}{R_{mi}} \right) \\
 &= -Q_m \left( \nabla_{\alpha} \left( \frac{1}{R_{mi}} \right) \right) \left( 1 - \exp(-a_{mi}^{ind} R_{mi}) [1 + P_N(R_{mi})] \right) \\
 &\quad - Q_m \frac{1}{R_{mi}} \nabla_{\alpha} \left( 1 - \exp(-a_{mi}^{ind} R_{mi}) [1 + P_N(R_{mi})] \right) \\
 &= -Q_m \frac{R_{mi\alpha}}{R_{mi}^3} \left( 1 - \exp(-a_{mi}^{ind} R_{mi}) [1 + P_N(R_{mi})] \right) \\
 &\quad - Q_m \frac{\exp(-a_{mi}^{ind} R_{mi}) R_{mi\alpha}}{R_{mi}^2} \left( [1 + P_N(R_{mi})] a_{mi}^{ind} - P'_N(R_{mi}) \right) \\
 &= -Q_m \frac{R_{mi\alpha}}{R_{mi}^3} \left\{ 1 - \exp(-a_{mi}^{ind} R_{mi}) \times \right. \\
 &\quad \left. \left[ 1 + P_N(R_{mi}) + R_{mi} \left( [1 + P_N(R_{mi})] a_{mi}^{ind} - P'_N(R_{mi}) \right) \right] \right\} \tag{5.44}
 \end{aligned}$$

Dans le cas où l'on choisit un polynôme  $P_N$  de degré 2, la formule  $[1 + P_N(R_{mi}) + R_{mi} ([1 + P_N(R_{mi})] a_{mi}^{ind} - P'_N(R_{mi}))]$  peut être simplifiée en étant remplacée par un polynôme quelconque de degré 3. L'équation devient alors :

$$\tilde{F}_{mi\alpha} = -Q_m \frac{R_{mi\alpha}}{R_{mi}^3} \left( 1 - \exp(-a_{mi}^{ind} R_{mi}) \left[ 1 + b_{mi}^{ind} R_{mi} + c_{mi}^{ind} R_{mi}^2 + d_{mi}^{ind} R_{mi}^3 \right] \right)$$

Le champ créé par les molécules d'eau s'écrit alors :

$$\begin{aligned}
 \tilde{F}_{ki\alpha} &= \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} \tilde{F}_{mi\alpha} \\
 &= \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} -Q_m \frac{R_{mi\alpha}}{R_{mi}^3} \left\{ 1 - \exp\left(-a_{mi}^{ind} R_{mi}\right) \left[ 1 + b_{mi}^{ind} R_{mi} + c_{mi}^{ind} R_{mi}^2 + d_{mi}^{ind} R_{mi}^3 \right] \right\}
 \end{aligned} \tag{5.45}$$

L'induction devient alors :

$$\begin{aligned}
 \tilde{V}_{induc}^{\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_2} &= -\frac{1}{2} \left\{ \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} Q_m \frac{\vec{R}_{mi}}{R_{mi}^3} \left( 1 - \exp\left(-a_{mi}^{ind} R_{mi}\right) \left[ 1 + b_{mi}^{ind} R_{mi} + c_{mi}^{ind} R_{mi}^2 + d_{mi}^{ind} R_{mi}^3 \right] \right) \right\} \\
 &\quad \cdot \alpha^{\text{Cl}_2} \cdot \left\{ \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} Q_m \frac{\vec{R}_{mi}}{R_{mi}^3} \left( 1 - \exp\left(-a_{mi}^{ind} R_{mi}\right) \left[ 1 + b_{mi}^{ind} R_{mi} + c_{mi}^{ind} R_{mi}^2 + d_{mi}^{ind} R_{mi}^3 \right] \right) \right\}
 \end{aligned} \tag{5.46}$$

Nous appellerons cette formule Ind2. Au tout début de nos tentatives de paramétrage de la surface de potentiel nous nous étions contentés d'un polynôme de degré 1 pour la fonction de *damping* car nous ne possédions pas assez de points ab initio pour utiliser le polynôme de degré 3. Cette formule est noté Ind1.

### 5.2.2.5 Ajout d'un *cut-off* sur l'électrostatique et l'induction.

Comme nous l'avons vu précédemment, sections 5.2.2.3 et 5.2.2.4, le modèle que nous avons pris pour décrire l'électrostatique et l'induction n'est pas le plus fiable à très courte distance. Nous avons donc dû ajouter une fonction de *damping* à ces deux contributions afin de réduire ce problème mais cela n'a pas été suffisant pour empêcher ces deux contributions de devenir extrêmement attractives pour des distances très courtes. Nous nous sommes donc résolu à introduire un rayon de coupure pour ces deux contributions conscients des risques que cela peut engendrer lors du calcul de la dérivée pour la dynamique.

L'induction et, dans une moindre mesure, l'électrostatique pouvant devenir extrêmement attractifs en fonction de l'orientation des molécules l'une par rapport à l'autre pour des distances très courtes, nous avons choisi de procéder de la manière suivante.

Si la distance  $R$  entre le centre de masse de  $\text{Cl}_2$  et la charge est supérieure à une distance  $r^{cutoff}$  on garde la formule normale. Si la distance est comprise entre  $r^{cutoff}$  et  $r^{cutoff} - 2$  ua on multiplie la contribution de l'énergie potentielle électrostatique, ou du champ dans le cas de l'induction, par un polynôme de degré 1 qui vaut 1 en  $r^{cutoff}$  et 0 en  $r^{cutoff} - 2$  ua. Enfin si la distance  $R$  est inférieure à  $r^{cutoff} - 2$  ua on considère que la contribution de cette charge est nulle. Ce qui se formule ainsi :

$$\begin{aligned}\tilde{V}_{elec}^{\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}} &= \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} \tilde{V}_{elec}^{\text{Cl}_2-m} f^{cutoff}(R_{mj}) \\ \tilde{F}_{ki\alpha} &= \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} \tilde{F}_{mi\alpha} f^{cutoff}(R_{mi\alpha})\end{aligned}$$

avec :

$$f^{cutoff}(R) = \begin{cases} 1 & \text{si } R^2 > (r^{cutoff})^2 \\ r/2 - \frac{r^{cutoff}-2}{2} & \text{si } (r^{cutoff}-2)^2 < R^2 < (r^{cutoff})^2 \\ 0 & \text{si } R^2 < (r^{cutoff}-2)^2 \end{cases} \quad (5.47)$$

Dans le cas d'une interaction avec un atome d'hydrogène,  $r^{cutoff}$  a été fixé à 4,6 ua. Pour l'oxygène cette distance est de 4,7 ua. Ces deux distances ont été définies afin de faire disparaître les artefacts qui apparaissaient à courtes distances sur les surfaces 4 et 7 pour le dernier paramétrage de la surface de potentiel que nous avons réalisé (voir section 5.2.3.4).



Suite à nos premières tentatives pour utiliser notre surface de potentiel pour faire de la dynamique nous nous sommes rendus compte que les discontinuités apparaissant dans les dérivées étaient trop importantes. Nous avons donc entrepris de remplacer la fonction  $f^{cutoff}(R)$  qui est une fonction découpée en trois domaines de définition par la fonction suivante (équation 5.48 [205]) dont le comportement est très proche. Cette fonction présente les avantages d'avoir une dérivée continue et d'être valable pour tout le domaine de définition de  $R$ . Le paramètre 4,5 a été choisi de façon à ce qu'il n'y ait pas de différences importantes entre les surfaces d'énergie potentielle obtenues avec chaque version de la fonction  $f^{cutoff}(R)$ .

$$f^{cutoff}(R) = 1 - \frac{1}{1 + \exp(4,5(R - r^{cutoff} + 1))} \quad (5.48)$$

La figure 5.27 nous montre le comportement des deux fonctions pour le cas de l'interaction entre  $\text{Cl}_2$  et un atome d'hydrogène (c'est-à-dire  $r^{cutoff} = 4,6$  ua).

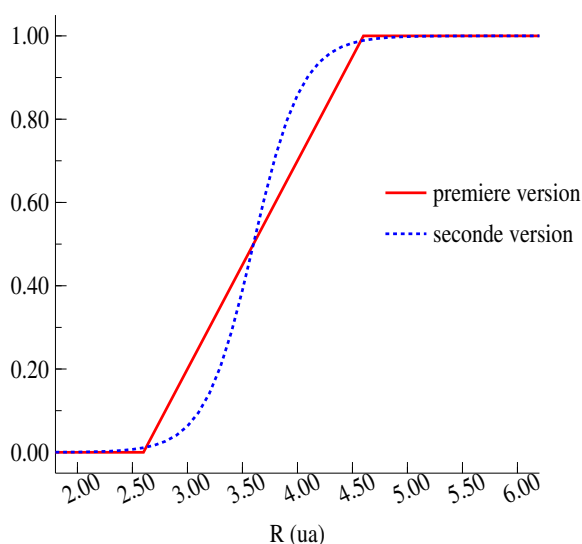


FIGURE 5.27 – Comparaison des deux fonctions utilisées pour supprimer les contributions électrostatique et induction à courte distance (rouge : équation 5.47, bleu : équation 5.48)

### 5.2.3 Ajustement de la surface d'énergie potentielle : les différentes étapes

Dans la partie qui va suivre, nous allons étudier les différentes étapes importantes dans le long et délicat processus de paramétrage de la surface de potentiel. Pour les “*fit* SAPT” les valeurs initiales choisies pour les paramètres sont soit :

- une combinaison d'un jeu de paramètres correspondant à la surface de potentiel empirique et de paramètres choisis tels que les fonctions de *damping* soient égales à 1.
- un jeu de paramètres issus du meilleur ajustement des paramètres de la surface de potentiel précédent.

Pour les ajustements de paramètres dit “*fit* total”, les jeux de paramètres initiaux sont ceux issus du “*fit* SAPT” utilisant les formules correspondantes.

Dans tous les cas, la procédure d'ajustement des paramètres convergeant très lentement, il a été nécessaire de relancer le programme plusieurs fois en réutilisant les paramètres obtenus lors de l'essai précédent. Les résultats présentés ici sont ceux qui donnaient les meilleurs résultats pour chaque étape.

#### 5.2.3.1 Ajustement sur la seule géométrie 1a

Dans un premier temps nous ne disposons que des données ab initio pour la géométrie 1a. Nous avons donc ajusté notre surface d'énergie potentielle sur ces données. Le paramétrage c'est fait de deux manières :

- composante par composante en se basant sur la décomposition SAPT, procédure que nous appellerons “*fit* SAPT” par commodité.
- toutes les contributions en même temps en utilisant les données CCSD(T), que nous appellerons “*fit* total”.

Les figures 5.28 à 5.33 montrent les résultats obtenus.

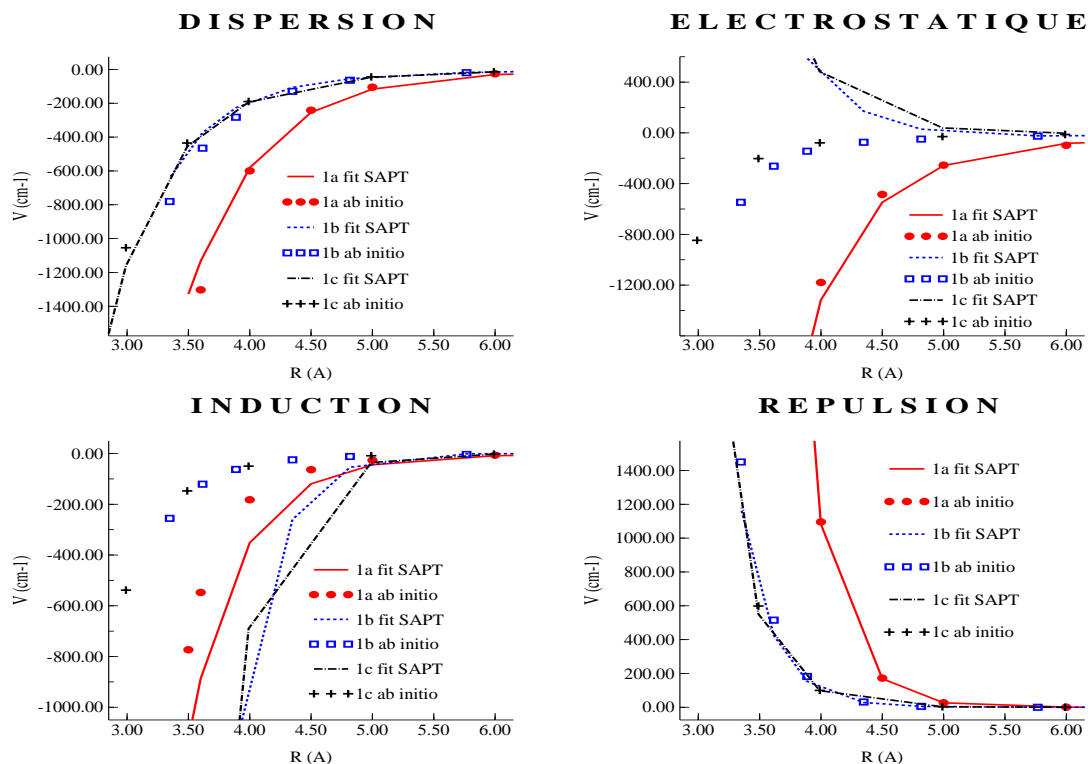


FIGURE 5.28 – Résultats du paramétrage sur les données du calcul SAPT pour la géométrie 1a : “fit SAPT 1”, décomposition de l’énergie potentielle

Pour le paramétrage sur les contributions SAPT nous avons utilisé les formules qui donnaient les meilleurs résultats pour chaque composante prises séparément (en minimisant le nombre de paramètres utilisés car nous ne disposons que de sept points ab initio). À savoir la formule Dis2 pour la dispersion, la formule sans fonction de *damping* pour la répulsion, pour l’électrostatique nous avons utilisé la formule avec la fonction de *damping* et pour l’induction nous avons utilisé la formule Ind1. Le jeu de paramètres obtenu reproduit plutôt bien les composantes des courbes d’énergie potentielle pour la géométrie 1a, mais ce n’est pas le cas des géométries 1b et 1c (figure 5.28). En effet pour ces deux orientations l’induction devient extrêmement attractive et devient la contribution dominante de l’énergie potentielle. Nous pouvons aussi constater que pour ces deux orien-

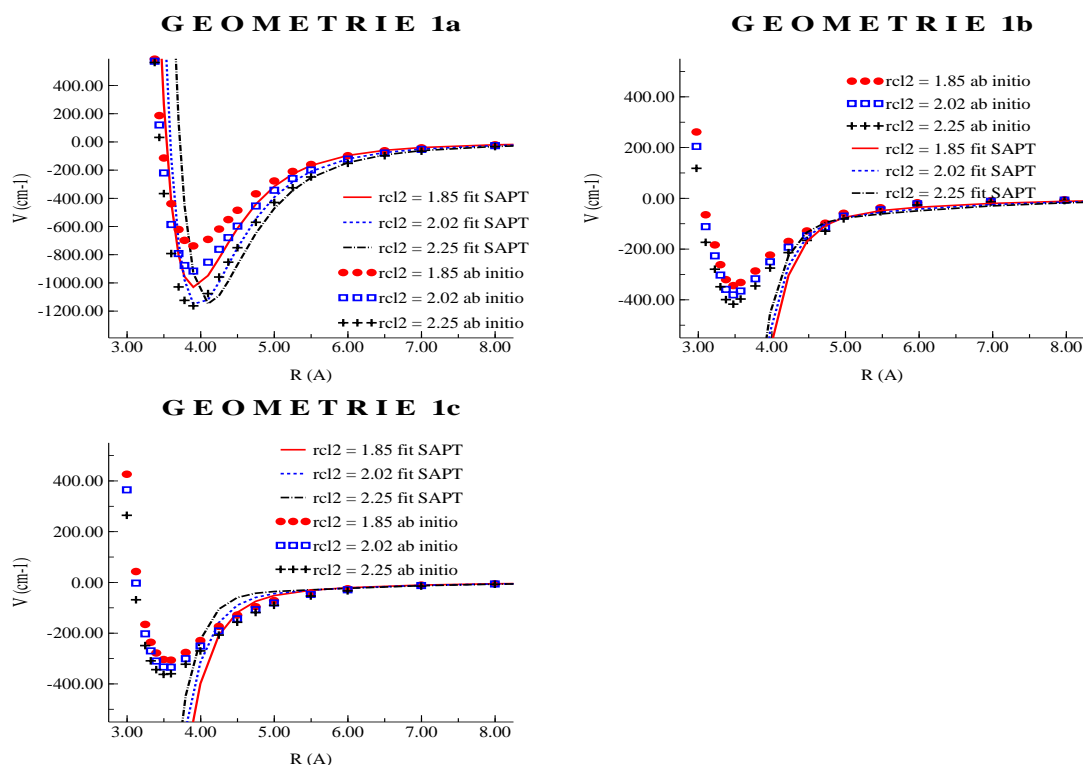


FIGURE 5.29 – Résultats du paramétrage sur les données du calcul SAPT pour la géométrie 1a : “fit SAPT 1”, courbes totales

tations l'électrostatique devient répulsive sans toutefois l'être suffisamment pour contrebalancer l'induction. Si on s'intéresse aux courbes représentant l'énergie potentielle totale on peut voir que même si l'ensemble des composantes semblent être bien reproduites, leur somme donne une courbe d'énergie potentielle un peu trop attractive pour la géométrie 1a (figure 5.29), et, comme l'on pouvait s'y attendre au vu des courbes représentant les différentes composantes, les géométries 1b et 1c ne donnent pas de bons résultats.

Pour l'ajustement de la surface de potentiel sur les données CCSD(T), nous avons testé les deux formules pour la dispersion en utilisant la formule Rep1 pour la répulsion, la formule avec une fonction de *damping* pour l'électrostatique et la formule Ind2 pour l'induction. Dans les deux cas, la géométrie 1a est bien reproduite, mais à nouveau les géométries 1b et 1c ne le sont pas.

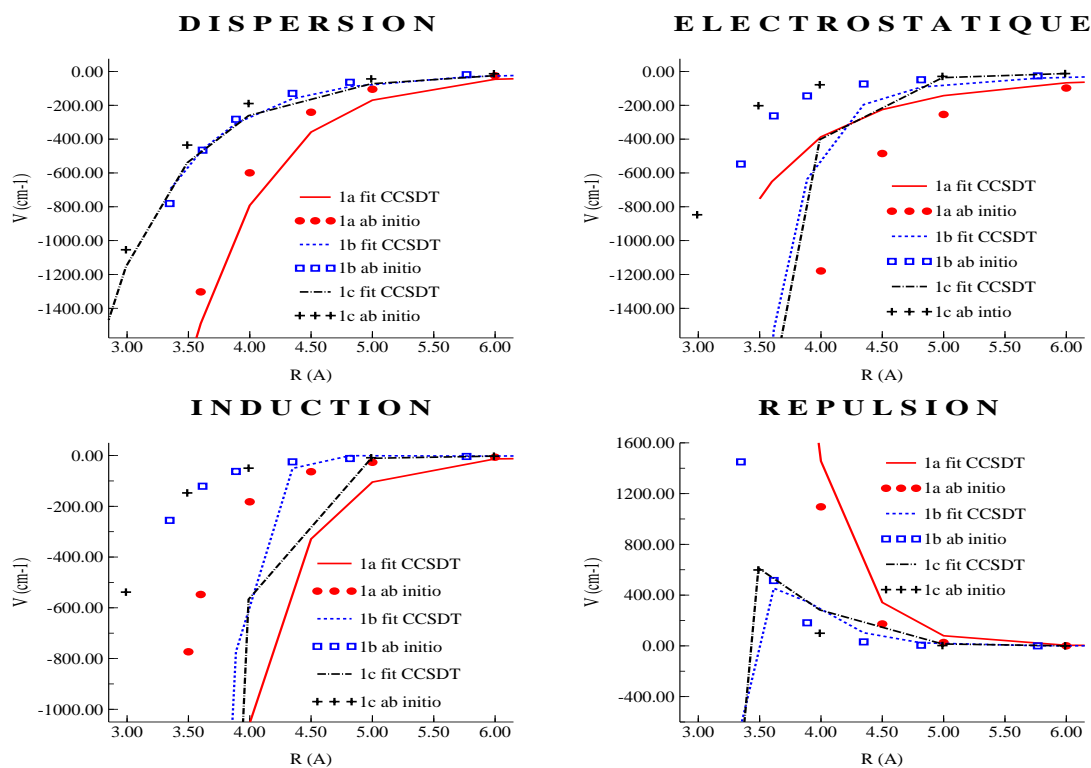


FIGURE 5.30 – “Fit total 1”, décomposition de l'énergie potentielle

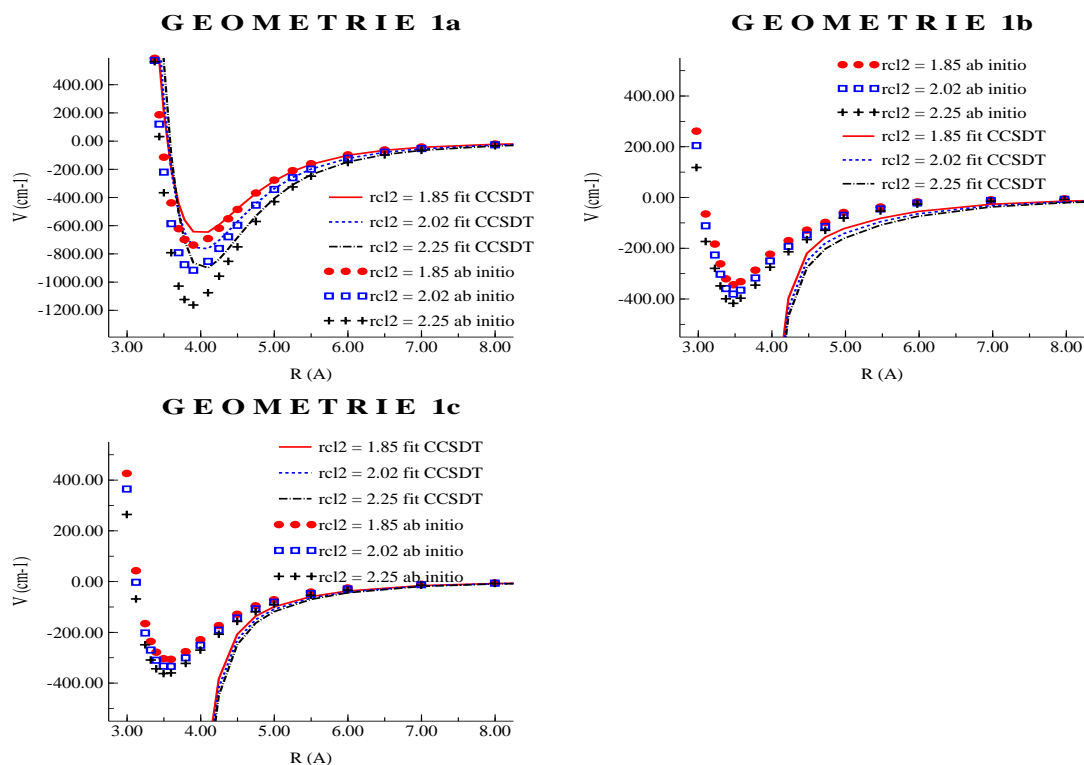


FIGURE 5.31 – “Fit total 1”, courbes totales

Géométrie	ab initio	"Fit SAPT 1"	"Fit total 1"	"Fit total 2"
1a	-912,00	-1149,77	-753,68	-439,52
1b	-379,00	-2482,67	-10191,46	14939,74
1c	-334,00	-1088,39	-5034,53	9245,51
2a	-1605,35	-3514,66	-3052,78	8677,53
2b	-1762,74	-1467,11	1215,61	405,31
2c	-1220,63	-3368,60	-10160,00	13844,96
3a	-1210,14	-2552,20	-2160,45	2969,47
3b	-2070,52	-6357,72	-15455,12	16460,52
3c	-517,63	-6149,87	-14469,61	13253,55
3d	-2322,34	-2973,73	255,74	11205,90
4a	-1038,76	-5122,07	-5156,61	6801,84
4b	-2567,17	-4047,26	-18358,65	20756,93
4c	-2927,41	-2034,07	1611,22	20579,38
5a	-1343,04	-10114,96	-17956,17	17308,76
5b	-1423,48	-5170,04	-5056,97	8639,33
5c	-1514,42	-10708,71	-23350,70	18828,68

 TABLE 5.11 – Énergies d'interaction  $Cl_2$ - $H_2O$  des agrégats (sans l'énergie d'interaction  $H_2O$ - $H_2O$ ) en  $cm^{-1}$ 

Point n°	ab initio	"Fit SAPT 1"	"Fit total 1"	"Fit total 2"	Point n°	ab initio	"Fit SAPT 1"	"Fit total 1"	"Fit total 2"
1	1777,20	-436,25	-17392,3	36165,83	14	281,0	-1943,44	-17038,5	16591,43
2	3201,30	-33286,3	-495670	58483,21	15	420,83	-3487,30	-17924,45	23452,11
3	1610,40	-1338,08	-5784,88	30374,42	16	1193,29	-2700,84	-20989,37	35022,29
4	3692,82	2165,71	-37709,16	44635,07	17	-61,70	-1308,91	-1263,41	-332,62
5	-368,1	649,21	20,90	-2466,68	18	700,37	-748,33	-1636,03	-122,18
6	3807,28	-1350,83	-24003,18	55162,42	19	-770,3	-1200,82	-816,20	-365,01
7	-7,97	-499,71	-24,43	8692,43	20	-355,2	-1095,08	-869,96	-283,45
8	243,78	-67,66	-975,53	9630,29	21	-751,1	-1117,46	-749,71	-319,33
9	6407,51	2838,28	-94884,90	77861,70	22	-209,7	-4369,74	-25432,78	16780,77
10	-132,0	550,39	121,25	147,83	23	-24,43	-5212,18	-26369,25	19963,58
11	1116,4	-279,96	-6318,60	22330,08	24	-119,9	-5690,80	-37971,96	19700,30
12	448,69	1057,10	-2538,03	311,25	25	122,0	-6832,69	-39497,39	23528,65
13	346,64	939,59	-3240,49	1039,78					

 TABLE 5.12 – Points supplémentaires (énergie en  $cm^{-1}$ )

Dans le cas où la dispersion a été décrite à l'aide de la formule dis1 (figures 5.31 et 5.30) nous obtenons un résultat total similaire à celui du “*fit* SAPT”. La principale différence entre ce paramétrage et le précédent apparaît clairement lorsque l'on regarde la décomposition de l'énergie potentielle. cette fois-ci, en plus de l'induction qui est très forte pour les géométries 1b et 1c, l'électrostatique devient elle aussi trop forte pour ces configurations alors qu'elle n'est plus suffisamment attractive pour la géométrie 1a. Par ailleurs la répulsion devient elle aussi très attractive à courte distance pour ces deux géométries. Ce dernier point est le plus problématique car ce comportement est totalement non physique.

Dans le cas où nous avons utilisé la formule dis2 pour représenter la dispersion nous obtenons le résultat inverse. Cette fois les courbes d'énergie potentielle totale pour les géométries 1b et 1c sont beaucoup trop répulsives. De plus les courbes correspondant à la géométrie 1a ne s'ajustent pas du tout aux données ab initio pour les distances moyennes malgré le fait que nous ayons réalisé le paramétrage de la surface de potentiel sur cette géométrie. Les figures 5.33 et 5.32 montrent ce dernier résultat. Si on regarde la décomposition de l'énergie potentielle, on s'aperçoit que cette fois, l'électrostatique et l'induction sont trop répulsives par rapport aux données ab initio pour les trois géométries. C'est la répulsion, qui est extrêmement répulsive, qui donne cette apparence aux courbes totales.

Si nous regardons les énergies des différents agrégats (tableau 5.11) calculées avec ces trois versions de la surface de potentiel nous pouvons constater que de manière générale les résultats sont très mauvais. Nous pouvons faire exactement le même constat pour les points supplémentaires (tableau 5.12).

Pour ces trois tentatives d'ajustement de la surface de potentiel sur les données ab initio l'écart type pour les courbes 1a 1b et 1c atteint des valeurs extrêmes.  $9837 \text{ cm}^{-1}$  pour le “*fit* SAPT 1”,  $131823 \text{ cm}^{-1}$  pour le “*fit* total 1” et  $18350 \text{ cm}^{-1}$  pour le “*fit* total 2”. Les valeurs efficaces sont du même ordre de grandeur.  $10226 \text{ cm}^{-1}$  pour le “*fit* SAPT 1”,  $137967 \text{ cm}^{-1}$  pour le “*fit* total 1” et  $20925 \text{ cm}^{-1}$  pour le “*fit* total 2”. On retrouve le même

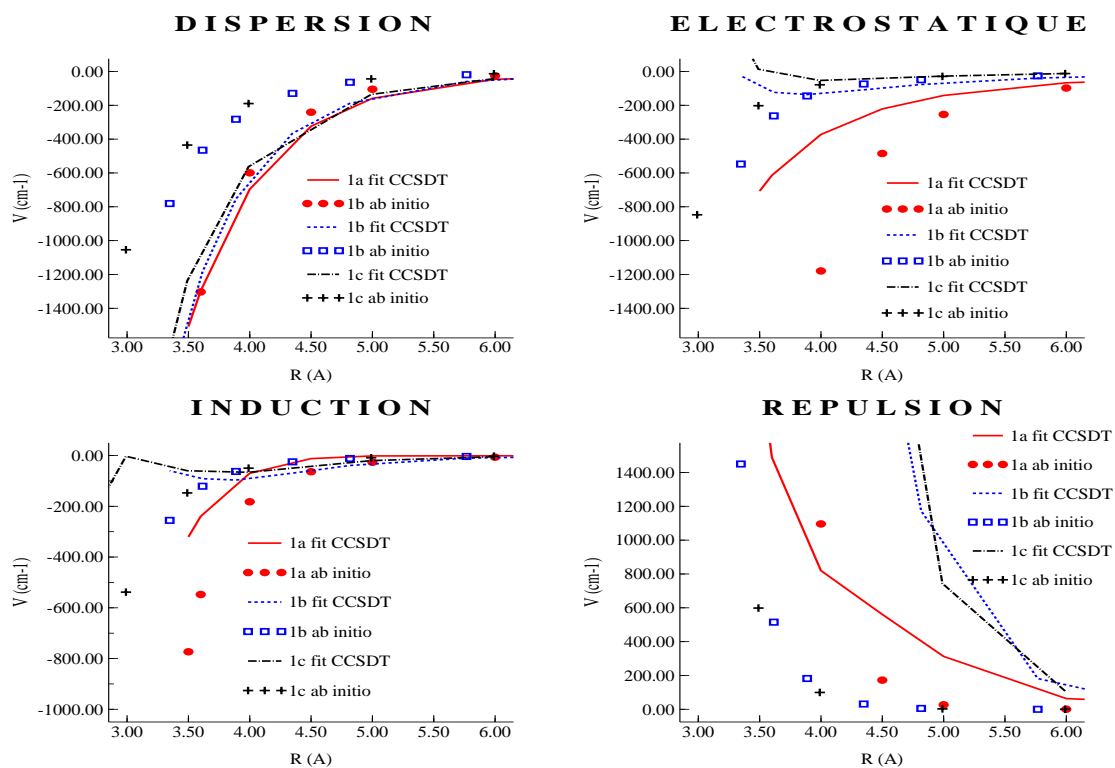


FIGURE 5.32 – “Fit total 2”, décomposition de l'énergie potentielle

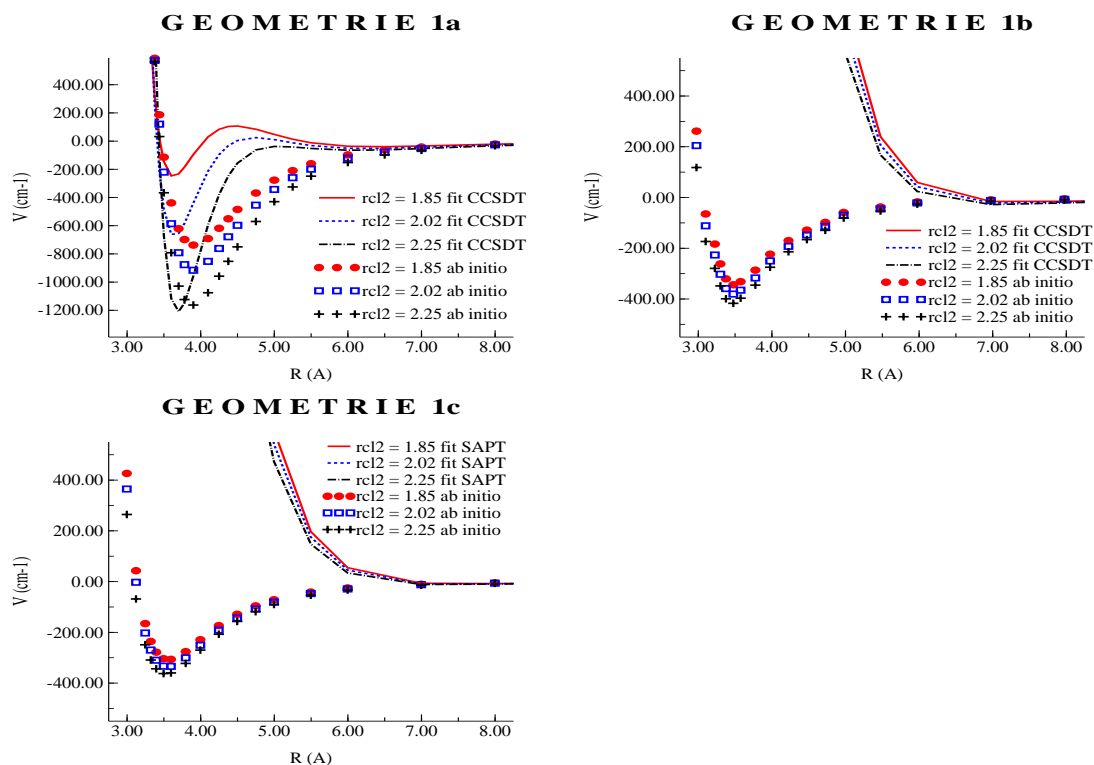


FIGURE 5.33 – “Fit total 2”, courbes totales



type de résultats pour les agrégats et les points supplémentaires.

Pour le “*fit* SAPT 1” les surfaces de potentiels 4 et 7 (annexe 11.3) comportent les mêmes artefacts que les surfaces de potentiels empiriques. Mais cette fois-ci les minima de la surface 1 correspondent à une géométrie très éloignée de la géométrie 1a. Le minimum de cette surface correspond à une géométrie où la molécule de  $\text{Cl}_2$  pointerait entre les deux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau (soit une géométrie très proche du point supplémentaire 3). La surface 4 montre que les minima de cette surface correspondent à des géométries où le chlore le plus éloigné de l'oxygène chercherait en quelque sorte à se rapprocher des atomes d'hydrogène. De plus les énergies de ces minima sont trop basses de plusieurs centaines de  $\text{cm}^{-1}$ . En outre la surface 7 ne présente pas d'autre minima que les artefacts à courte distance.

Pour le “*fit* total 1” (annexe 11.4) toutes les surfaces ont des artefacts à courte distance qui rendent cette version de la surface de potentiel quasiment inexploitable. La surface 1 possède bien des minima locaux semblables à ceux des surfaces de potentiel empiriques et correspondant à une géométrie où tous les atomes sont dans le même plan ( $\alpha = 0^\circ$ ,  $\beta = 50^\circ$ ). La surface 4 a des minima locaux semblables à ceux du “*fit* SAPT 1” précédent mais l'interaction avec les hydrogènes semble “plus forte” et le deuxième chlore se rapproche beaucoup plus (la surface de potentiel est minimale pour un  $\delta$  de  $260^\circ$ , soit un angle de  $100^\circ$  entre la liaison Cl-Cl et l'axe O-Cl, on peut dire que la liaison Cl-Cl pointe entre les deux hydrogènes). De plus, ces minima ne sont séparés des artefacts que par une barrière d'énergie très faible, voire inexistante. La surface 7, quant à elle, ne présente pas d'autre minima que les artefacts.

Dans le cas du “*fit* total 2” (annexe 11.5) les artefacts sont moins importants que pour le “*fit* total 1” et les surfaces 1 et 4 ont des minima semblables à ceux des surfaces de potentiel empiriques. Néanmoins, ces minima ne sont pas assez profonds en énergie (ils sont plus haut d'environ  $400 \text{ cm}^{-1}$  que le minimum *ab initio*) et il existe d'autres minima

d'une profondeur très faible en énergie (environ  $50 \text{ cm}^{-1}$ ) sur la surface 4 situés à peu près au même angle que le minimum principal, mais à une distance Cl-O d'environ  $5 \text{ \AA}$ . De même, les seuls minima autres que les artefacts à courte distance que l'on trouve sur la surface 7 se trouvent à plus de  $6 \text{ \AA}$  et ont une énergie d'environ  $50 \text{ cm}^{-1}$ .

Ces trois essais donnant des résultats catastrophiques, nous avons ajouté les points ab initio correspondant successivement aux géométries 1b et 1c.

### 5.2.3.2 Ajustement sur les géométries 1a et 1b

Le paramétrage de la surface de potentiel sur les données SAPT réalisé sur les géométries 1a et 1b simultanément (nommé “*fit* SAPT 2”), a donné de meilleurs résultats en utilisant les formules  $dis_2$  pour la dispersion,  $rep_2$  pour la répulsion,  $ind_2$  pour l'induction et la formule avec *damping* pour l'électrostatique. Les résultats obtenus sont représentés dans les figures 5.34 et 5.35.

Si les courbes ajustées sur les calculs ab initio représentant les contributions de dispersion et de répulsion sont bonnes on remarque que ce n'est pas le cas pour l'électrostatique et l'induction à courte distance pour la géométrie 1b. Cela se traduit par un décalage important en position et en énergie du minimum des courbes d'énergie potentielle totale pour la géométrie 1b. De plus, on remarque qu'à très courte distance l'énergie potentielle devient très attractive. Ce comportement se reproduit à l'identique pour la géométrie 1c.

L'écart type pour l'ensemble des courbes 1a, 1b et 1c est de  $259659 \text{ cm}^{-1}$ . Mais il n'est que de  $655 \text{ cm}^{-1}$  si on retire les points ayant une distance centre de masse centre de masse inférieure à  $3,2 \text{ \AA}$  pour les géométries proches de 1b et 1c et  $3,5 \text{ \AA}$  pour les géométries proches de 1a. On obtient le même type de comportement pour la valeur efficace ;  $264690 \text{ cm}^{-1}$  et  $662 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Pour le “*fit* total” nous avons testé plusieurs combinaisons de formules possibles pour la dispersion répulsion. Respectivement les “*fit* total” 3 à 6 correspondent aux cas  $dis_1-$

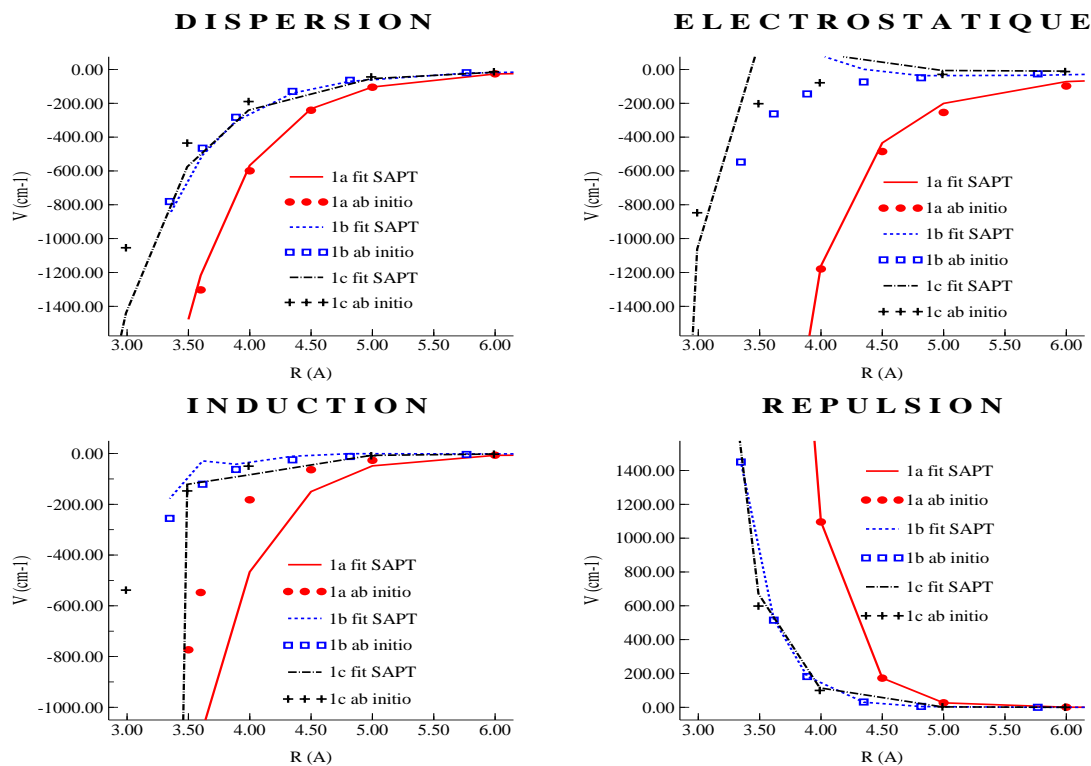


FIGURE 5.34 – “Fit SAPT 2”, décomposition de l'énergie potentielle

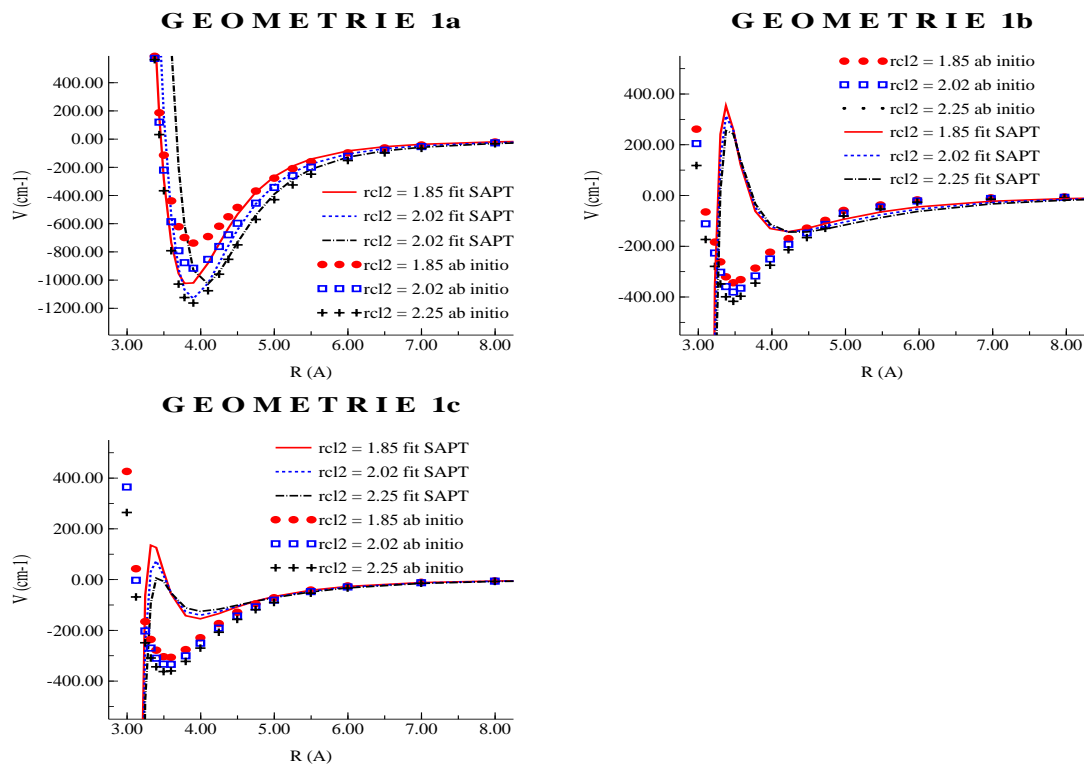


FIGURE 5.35 – “Fit SAPT 2”, courbes totales

rep1, dis1-rep2, dis2-rep1 et dis2-rep2.

Les courbes d'énergie potentielle pour les “*fit total 4*” (figure 5.39 et 5.38) et “*fit total 6*” (figure 5.42 et 5.43) nous montrent que chacun de ces jeux de paramètres permet de reproduire de façon plutôt satisfaisante l'une des deux géométries mais pas la seconde. (1a pour le “*fit total 4*” et 1b pour le “*fit total 6*”) On peut aussi noter que la courbe d'énergie potentielle de la géométrie 1c se comporte de la même façon que celle de la géométrie 1b. De plus, la décomposition de l'énergie potentielle montre que les différentes composantes ne se comportent en général pas du tout de la bonne façon par rapport aux données SAPT. On peut même obtenir des comportements non physique comme une répulsion attractive dans le cas du “*fit total 6*” et une dispersion répulsive pour le “*fit total 4*”.

Les “*fit total 3*” (figure 5.37 et 5.36) et “*fit total 5*” (figure 5.40 et 5.41) donnent de très bons résultats pour les courbes représentant l'énergie potentielle totale. Mais la comparaison des différentes composantes de l'énergie potentielle avec les calculs SAPT est beaucoup moins satisfaisante pour l'électrostatique et l'induction. De plus pour le “*fit total 5*” la dispersion et la répulsion ont un comportement non physique.

Nous obtenons respectivement pour les “*fit total 3*”, “*fit total 4*”, “*fit total 5*” et “*fit total 6*” des écarts types de  $598\text{ cm}^{-1}$ ,  $731\text{ cm}^{-1}$ ,  $236\text{ cm}^{-1}$  et  $4821\text{ cm}^{-1}$ . Comme on pouvait le voir sur les courbes, ce sont les “*fit total 3*” et “*fit total 5*” qui donnent les meilleurs résultats. Ce constat est sans appel si on retire les points situés dans le mur répulsif au calcul de l'écart type. On obtient alors respectivement les valeurs de  $38\text{ cm}^{-1}$ ,  $254\text{ cm}^{-1}$ ,  $62\text{ cm}^{-1}$  et  $184\text{ cm}^{-1}$ . L'étude des valeurs efficaces donne lieu au même constat.

Le tableau 5.13 recense les énergies d'interaction  $Cl_2$ - $H_2O$  pour les différents agrégats. Comme pour les courbes d'énergie potentielle totale et la décomposition SAPT, le “*fit SAPT 2*” et le “*fit total 4*” donnent de mauvais résultats. Néanmoins ces résultats sont beaucoup moins catastrophiques que les résultats obtenus pour les ajustement de la surface de potentiel sur la seule géométrie 1a. Étonnamment le “*fit total 6*” ne donne pas des

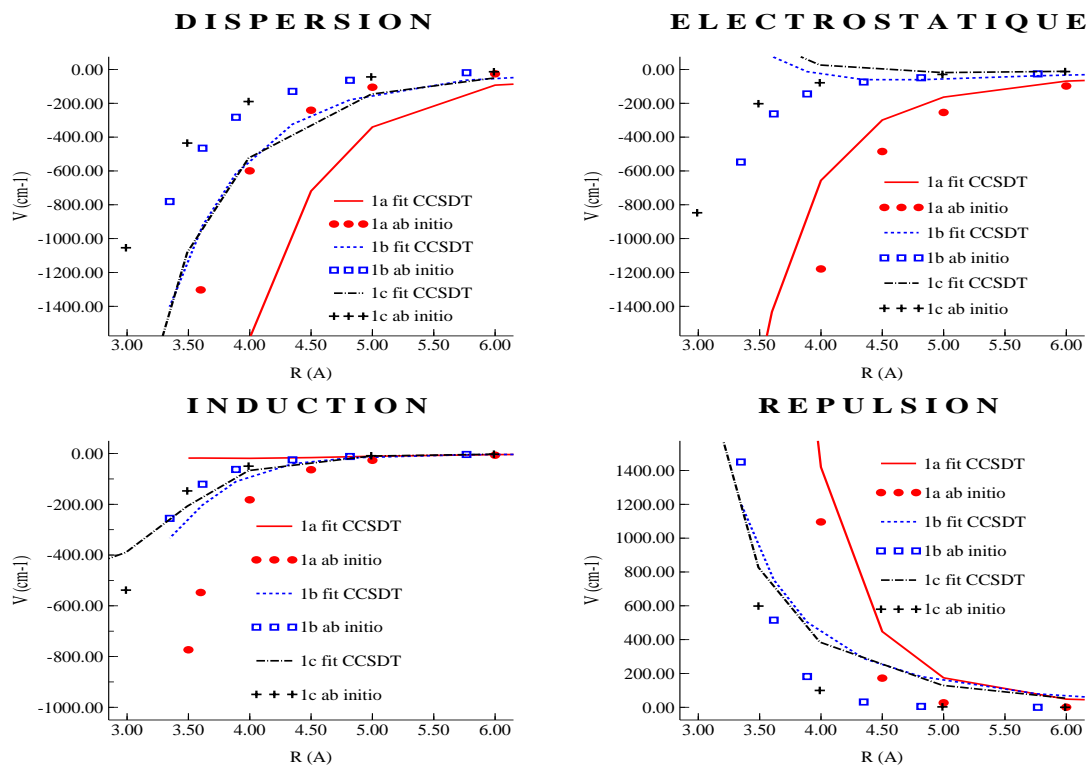


FIGURE 5.36 – “Fit total 3”, décomposition de l'énergie potentielle

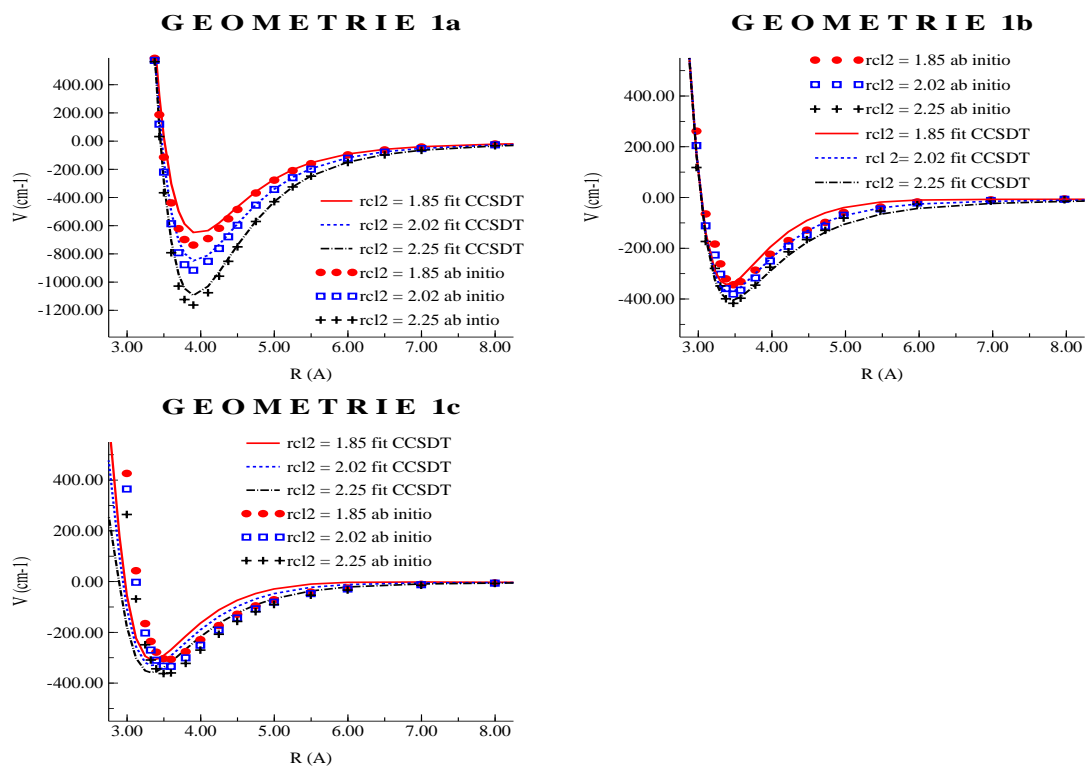


FIGURE 5.37 – “Fit total 3”, courbes totales

Géométrie	ab initio	“Fit SAPT 2”	“Fit total 3”	“Fit total 4”	“Fit total 5”	“Fit total 6”
1a	-912,00	-1129,69	-849,89	-786,94	-979,30	-968,81
1b	-379,00	255,32	-370,74	244,83	-244,83	-293,79
1c	-334,00	-52,46	-290,29	300,79	-300,79	-300,79
2a	-1605,35	-1878,16	-1325,55	-2245,40	-1552,89	-1318,56
2b	-1762,74	-1147,18	-1766,24	-293,79	-1339,54	-1839,69
2c	-1220,63	-69,95	-709,99	290,29	-1077,23	-1213,63
3a	-1210,14	-2028,55	-1154,18	-3221,20	-1969,09	-1276,59
3b	-2070,52	-1206,64	-1608,85	-3784,30	-2182,44	-1615,85
3c	-517,63	-947,82	-440,69	-31,48	-1259,10	-1010,78
3d	-2322,34	-1238,12	-2255,89	-758,96	-1549,39	-2098,50
4a	-1038,76	-3392,58	-1552,89	-5630,98	-3032,33	-1643,83
4b	-2567,17	-2874,95	-1801,21	-2486,72	-1804,71	-2266,38
4c	-2927,41	-1234,62	-2633,62	7,00	-1399,00	-2339,83
5a	-1343,04	-3577,94	-1161,17	-4620,20	-3172,23	-1668,31
5b	-1423,48	-2651,11	-1496,93	-5721,91	-2962,38	-1510,92
5c	-1514,42	-2623,13	-1154,18	-3752,82	-2937,90	-1846,68

TABLE 5.13 – Énergie d'interaction  $Cl_2$ - $H_2O$  pour les agrégats (énergies en  $cm^{-1}$ )

résultats trop désastreux. Ces résultats sont même en moyenne meilleurs que ceux du “fit total 5”. Mais comme précédemment la paramétrisation qui donne les meilleurs résultats est le “fit total 3”.

Toutefois si l'on regarde le tableau 5.14, qui fait l'inventaire des énergies correspondant aux points supplémentaires, on se rend compte qu'aucune des surfaces obtenues ne donne de bons résultats.

Ces résultats sont encore plus flagrants si on regarde les écart types. Pour les agrégats ils sont respectivement de  $290\text{ cm}^{-1}$ ,  $2218\text{ cm}^{-1}$ ,  $1009\text{ cm}^{-1}$  et  $330\text{ cm}^{-1}$  pour les “fit total 3” à “fit total 6”. Pour les points supplémentaires on a  $1779\text{ cm}^{-1}$ ,  $1619\text{ cm}^{-1}$ ,  $905\text{ cm}^{-1}$  et  $622\text{ cm}^{-1}$  respectivement. Ces écarts types sont relativement important car ces configurations contiennent des géométries  $Cl_2$ - $H_2O$  correspondant à la partie répulsive de la surface de potentiel, partie où l'écart est le plus grand. Étonnamment c'est le “fit total 6”, qui ne donnait pas les meilleurs résultats pour les courbes 1a, 1b et 1c, qui semble le meilleur.

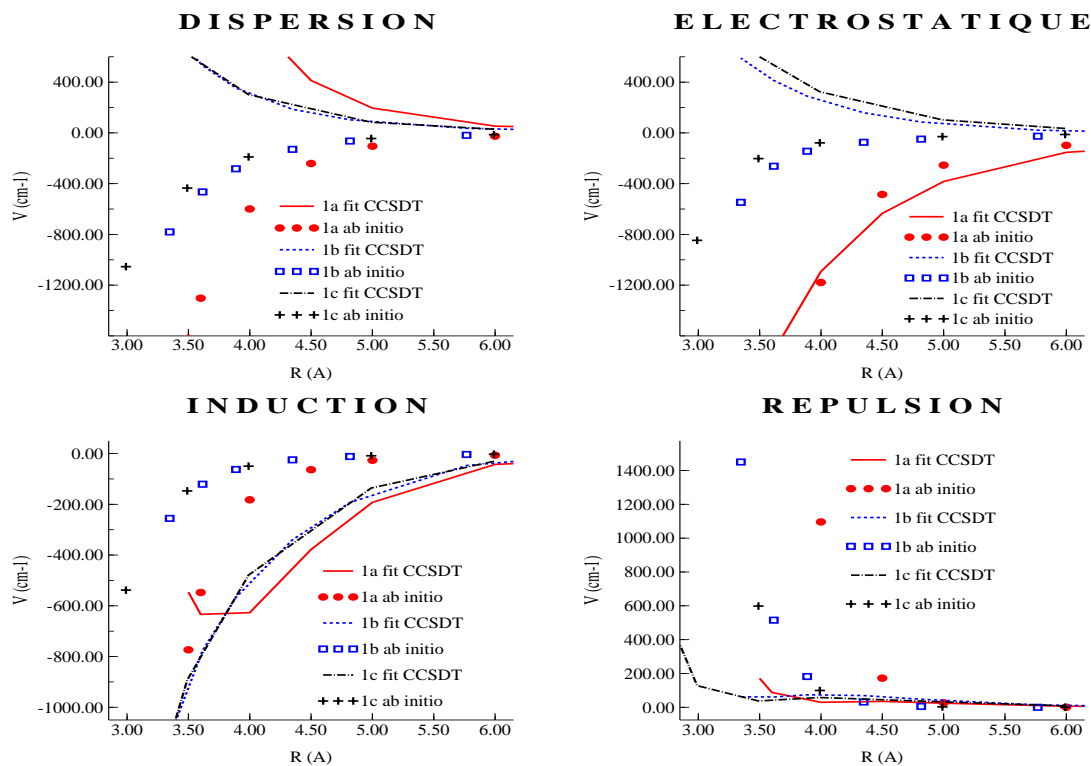


FIGURE 5.38 – “Fit total 4”, décomposition de l'énergie potentielle

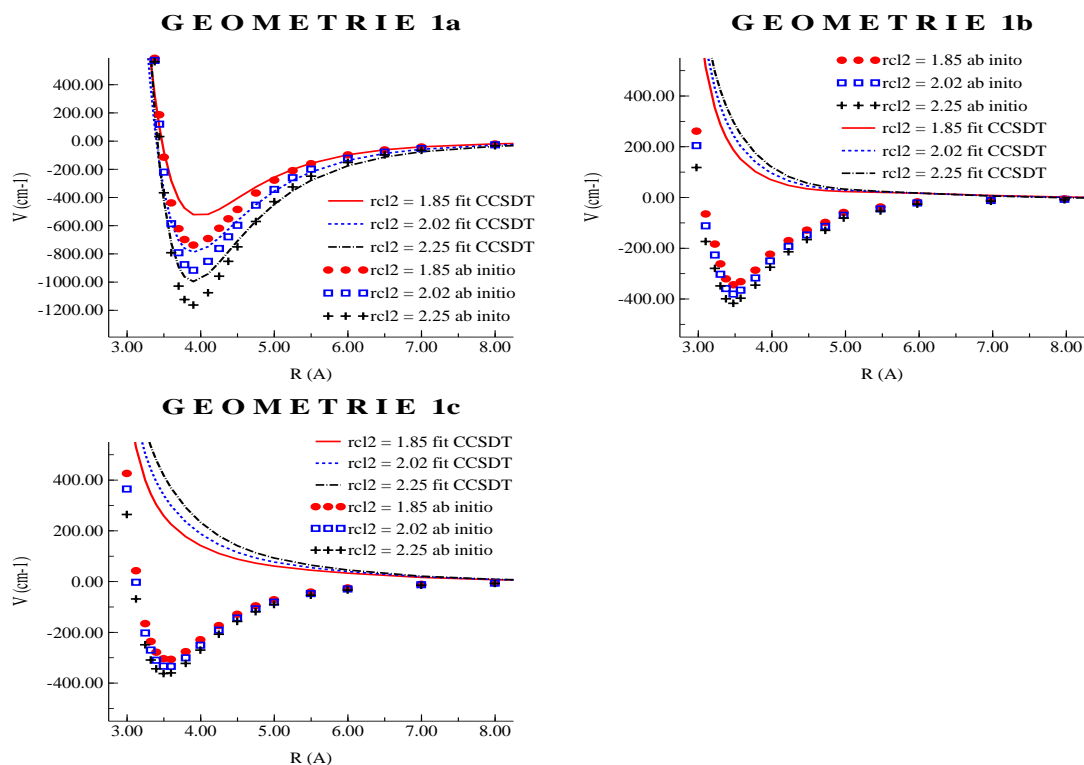


FIGURE 5.39 – “Fit total 4”, courbes totales

Point n°	ab initio	“Fit SAPT 2”	“Fit total 3”	“Fit total 4”	“Fit total 5”	“Fit total 6”
1	1777,20	4448,66	375,58	66,46	3044,96	2366,74
2	3201,30	-768178,26	-2789,77	931,26	587,12	931,09
3	1610,40	1837,22	-275,27	188,73	2215,93	685,66
4	3692,82	8220,38	959,00	544,79	4594,45	3420,07
5	-368,11	-5,70	-233,84	-506,27	-630,96	-1325,26
6	3807,28	5978,54	179,62	782,77	5472,03	3018,17
7	-7,97	-210,67	-456,23	-273,22	45,35	-785,53
8	243,78	465,68	-242,69	-261,84	283,96	-600,20
9	6407,51	14525,31	1215,42	1544,23	6805,30	6782,01
10	-131,96	146,87	-186,04	-451,20	-479,56	-1163,68
11	1116,42	1927,08	-100,13	14,90	1705,18	412,83
12	448,69	1201,32	699,21	2013,75	46,53	-52,29
13	346,64	1639,64	749,42	2043,95	-156,82	-161,20
14	281,03	6324,30	2413,97	2281,84	-144,30	406,06
15	420,83	5210,98	1506,71	2543,44	778,63	590,51
16	1193,29	4026,41	-81,77	-294,69	2398,28	1749,05
17	-61,70	-1372,88	-891,06	-522,43	-907,27	-999,25
18	700,37	-1027,73	-476,23	329,21	-460,32	-669,42
19	-770,25	-1193,91	-860,71	-759,21	-969,97	-987,56
20	-355,18	-1161,33	-766,09	-571,52	-841,87	-891,96
21	-751,09	-1124,99	-804,68	-712,28	-919,71	-932,77
22	-209,68	-2764,66	-1217,95	-648,01	-1002,96	-769,49
23	-24,43	-1836,46	-912,22	119,24	-597,55	-592,94
24	-119,94	-4939,42	-1432,14	-872,16	-1115,57	-822,56
25	121,96	-3569,27	-997,10	188,68	-626,73	-609,85

TABLE 5.14 – Points supplémentaires (énergies en  $cm^{-1}$ )

Néanmoins cet écart type reste élevé.

Si on étudie les surfaces de potentiel qui sont représentées en annexe (11.6 à 11.10), on peut voir que toutes ces surfaces ont des artefacts importants dans les zones où les molécules sont très proches l'une de l'autre. Les points supplémentaires se trouvant dans leur grande majorité proche de la région des artefacts, on peut alors expliquer les mauvais résultats pour ces géométries par le fait que la surface de potentiel est mal définie dans ces régions.

Si on regarde en détails ces coupes de la surface de potentiel on peut constater que



pour le “*fit* SAPT 2” (annexe 11.6) les minima locaux sont situés à peu près à la bonne distance Cl-O pour les surfaces 1 et 4. Par contre la surface 1 donne des minima pour des géométries correspondant au cas où l’angle formé par le plan de la molécule d’eau et l’axe de  $Cl_2$  est plus petit que dans le cas du calcul *ab initio* (d’environ une vingtaine de degré). La surface 4, comme toutes les précédentes, a un minimum local correspondant à une géométrie où le chlore le plus éloigné de l’oxygène se retrouve du même côté de l’axe O-Cl que les atomes d’hydrogène ( $\delta = 315^\circ$ ) au lieu d’être sur l’axe ( $\delta = 0^\circ$ ). Mais cette fois-ci nous pouvons voir un second minimum correspondant au cas où ce même chlore se retrouve du côté opposé ( $\delta = 45^\circ$ , illustration figure 5.22). En ce qui concerne les énergies de ces minima locaux, tous sont plus bas que le potentiel *ab initio* de la géométrie 1a d’environ  $200\text{ cm}^{-1}$  minimum. Comme pour le précédent “*fit* SAPT”, la surface 7 ne présente pas d’autres minima que les artefacts.

Pour le “*fit* total 3” (annexe 11.7), qui donnait les meilleurs résultats pour les courbes d’énergie potentielle 1a, 1b, 1c et les agrégats, on peut remarquer que pour les surfaces 1 et 4 les minima locaux se trouvent à des distances Cl-O supérieures de  $0.1\text{ \AA}$  à la distance correspondant à la géométrie 1a. De plus, pour la surface 1 l’angle est bon ( $\beta$  ne varie que de  $6^\circ$  par rapport aux deux valeurs correspondant à la géométrie 1a). Pour la surface 4 le minimum local correspond à un angle  $\delta$  de  $330^\circ$  ; soit un angle de  $30^\circ$  entre l’axe Cl-O et la liaison Cl-Cl. En outre, les minima de ces deux surfaces sont très proches en énergie de la géométrie 1a (il y a moins de  $50\text{ cm}^{-1}$  de différence) et la barrière d’énergie séparant les artefacts du reste de la surface de potentiel est relativement haute. Néanmoins la surface 7 n’a pas d’autres minima que les artefacts.

Les “*fit* total 4” (annexe 11.8) et “*fit* total 5” (annexe 11.9) ont des minima secondaires très similaires pour les surfaces 1 et 4. La principale différence existant entre les deux apparaît à courte distance et concerne la profondeur des artefacts et la hauteur des barrières entre les artefacts et les minima locaux. Le “*fit* total 4” possède des artefacts très profonds

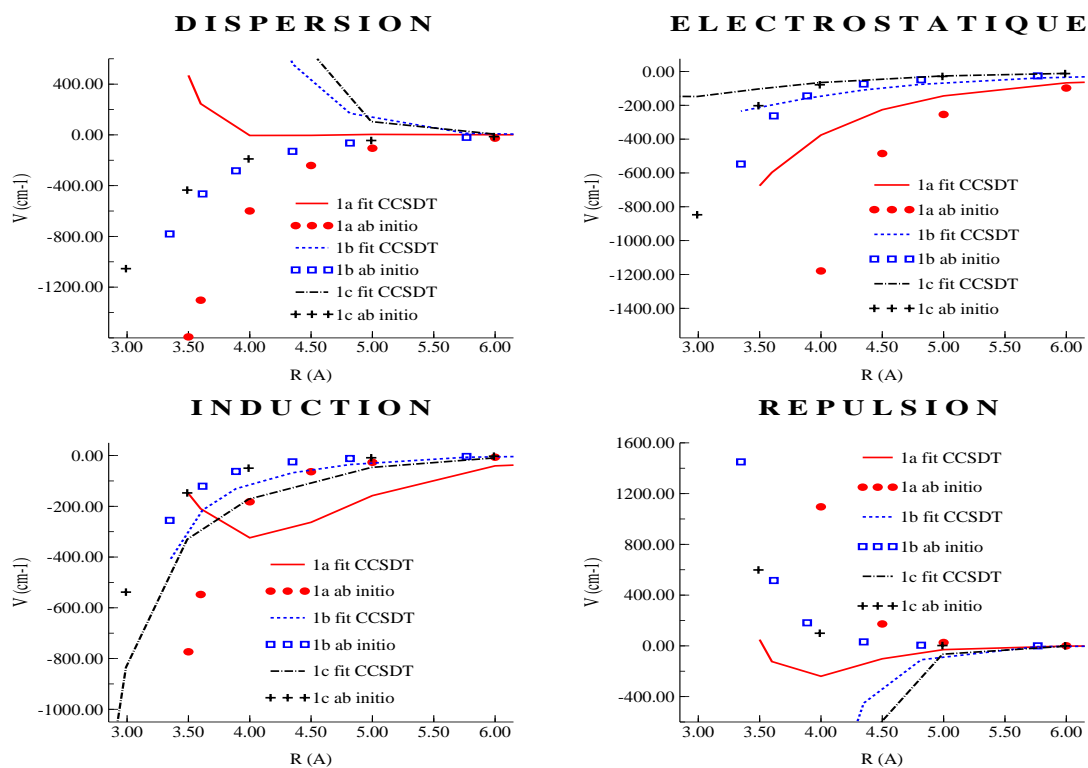


FIGURE 5.40 – “Fit total 5”, décomposition de l'énergie potentielle

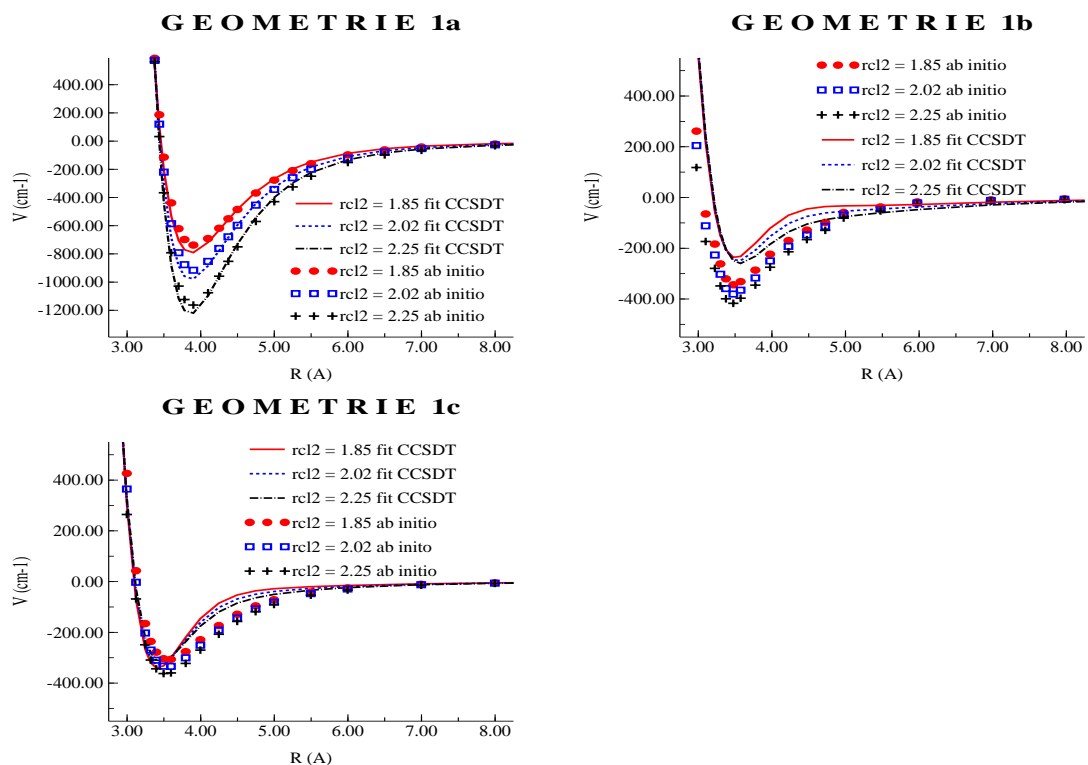


FIGURE 5.41 – “Fit total 5”, courbes totales

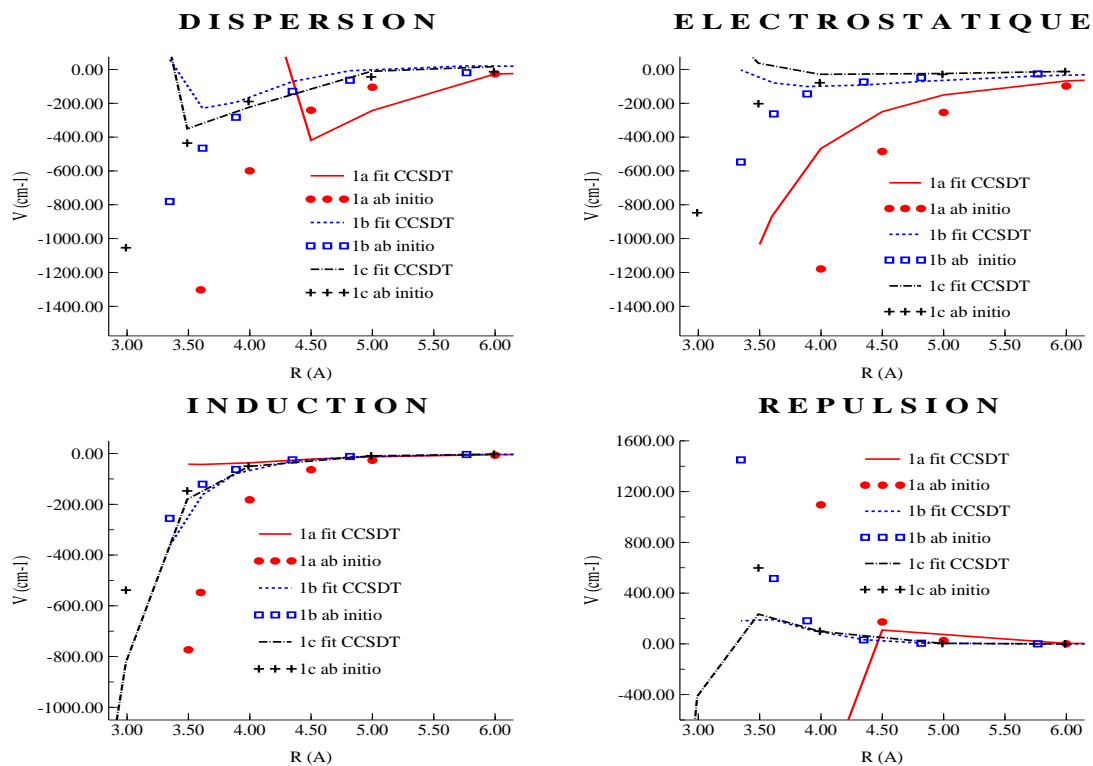


FIGURE 5.42 – “Fit total 6”, décomposition de l'énergie potentielle

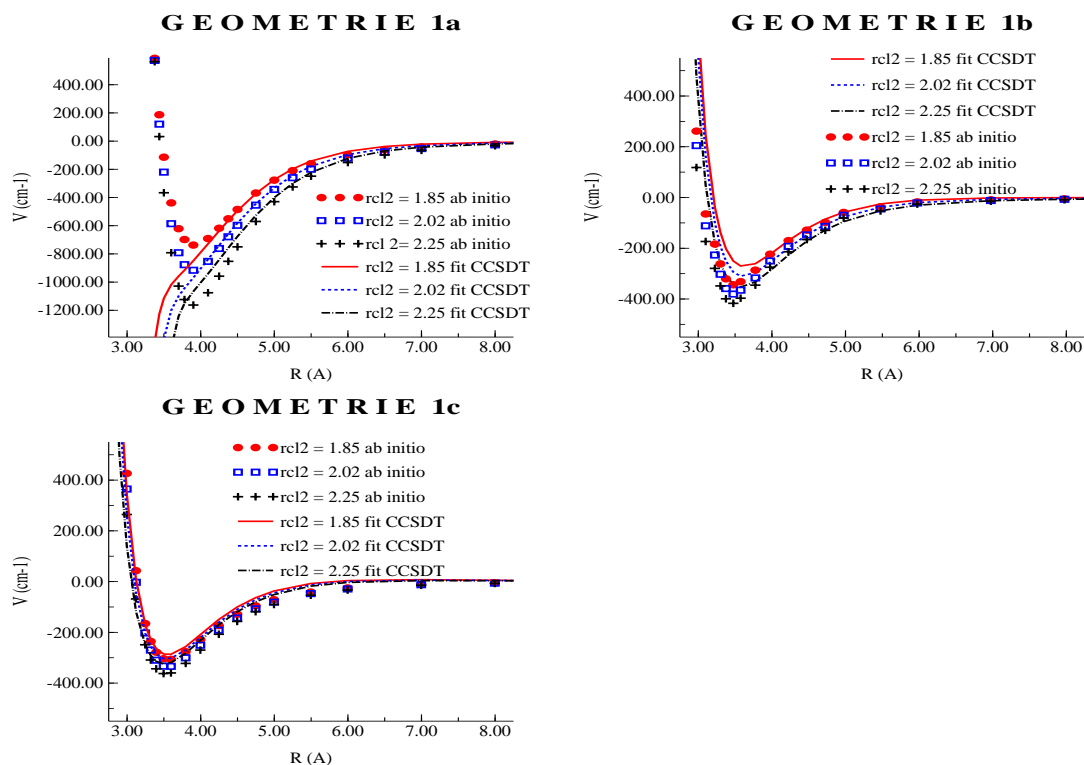


FIGURE 5.43 – “Fit total 6”, courbes totales

mais une barrière d'énergie plutôt haute pour les surfaces concernées alors que pour le "fit total 5" les artefacts sont moins profonds mais la barrière d'énergie est très basse, voir quasiment inexistante. En moyenne les minima locaux de ces surfaces se situent à une distance de 0.1 Å plus grande que la distance dans la géométrie 1a. Les angles alpha, bêta et gamma sont respectivement de 50°, 0° et 0° (comme pour la surface de potentiel empirique). L'angle delta quant à lui est de 350°, soit un angle de 10° entre l'axe Cl-O et la liaison Cl-Cl. Pour la surface 7 on a bien deux minima locaux mais ils sont assez éloignés des géométries correspondant aux géométries 1b et 1c. Pour le "fit total 4" ces minima sont en ( $R_{CIH} = 3,08$  Å, epsilon = 42°) et ( $R_{CIH} = 2,4$  Å, epsilon = 155°) pour des énergies qui ont un bon ordre de grandeur par rapport aux géométries 1b et 1c. La barrière d'énergie séparant les artefacts de ces minima est très basse. Pour le "fit total 5", ces minima sont en ( $R_{CIH} = 2,55$  Å, epsilon = 65°) et ( $R_{CIH} = 2,3$  Å, epsilon = 298°) pour des énergies très basses (le point situé en ( $R_{CIH} = 2,3$  Å, epsilon = 298°) est même plus bas en énergie que les minima des surfaces 1 et 4 qui sont censés être ceux les plus proches du minimum absolu). Ici la barrière séparant les artefacts des minima est plutôt haute.

Pour le "fit total 6" (annexe 11.10), les surfaces 1 et 4 ne présentent pas d'autres minima que les artefacts. Pour la surface 7 les minima se trouvent en ( $R_{CIH} = 2,6$  Å, epsilon = 63°) et ( $R_{CIH} = 2,4$  Å, epsilon = 298°). Ces deux minima sont très bas en énergie et le point le plus proche de la géométrie 1c est plus bas en énergie que celui qui est le plus proche de la géométrie 1b. Mais la barrière séparant ces deux minima locaux des artefacts est très haute.

Au vu des résultats obtenus pour les "fit total 4" et "fit total 6", il a été décidé d'écarter définitivement la formule rep2.

### 5.2.3.3 Ajustement sur les géométries 1a, 1b et 1c

Pour cette série d'ajustement nous avons testé les formules correspondant au “fit total 3” et “fit total 5”. Mais, l'utilisation de la combinaison de formule (dis2, rep1) donnant des résultats moins bons et étant plus coûteuse en temps de calcul, nous avons décidé de l'abandonner. Par la suite nous ne présenterons donc que les paramétrages de la surface de potentiel utilisant la combinaison de formule dis1, rep1 (ou une variation de cette formule), ind2 et l'électrostatique avec *damping*.

Chronologiquement c'est lors de cette étape du développement de la surface de potentiel que nous avons commencé à tracer des coupes de la surface de potentiel pour nous donner une idée du comportement de notre surface de potentiel hors des “zones connues”, à savoir le voisinage immédiat des géométries 1a, 1b, 1c et les agrégats. Ces coupes de la surface de potentiel sont les représentations de l'énergie potentielle en fonction de la variation de deux paramètres géométriques (angles ou distances). C'est un échantillon de ces surfaces, initialement numérotées de 1 à 7, qui est représenté dans l'annexe (chapitre 11). C'est l'étude de celles-ci qui nous a incité à ajouter les points supplémentaires qui serviront au paramétrage de la surface de potentiel présentée dans la section 5.2.3.4.

Le “fit SAPT 3” (figures 5.44 et 5.45) semble meilleur que les précédents à longue et moyenne distances. Mais à courte distance, la qualité de la surface de potentiel obtenue diminue rapidement. En particulier pour la dispersion et l'induction. De plus, lors de l'utilisation de ces paramètres pour calculer l'énergie potentielle pour différentes valeurs de  $R_{Cl_2}$  celui-ci devient mauvais à courte distance pour les géométries 1b et 1c. En particulier pour les grandes distances entre les deux atomes de chlore comme on peut le voir sur la courbe  $R_{Cl_2} = 2,25$  pour la géométrie 1c de la figure 5.44.

Pour cette version de la surface de potentiel l'écart type est de  $1842 \text{ cm}^{-1}$  pour l'ensemble des points correspondant aux courbes 1a, 1b et 1c. La valeur efficace est elle de  $1887 \text{ cm}^{-1}$ .

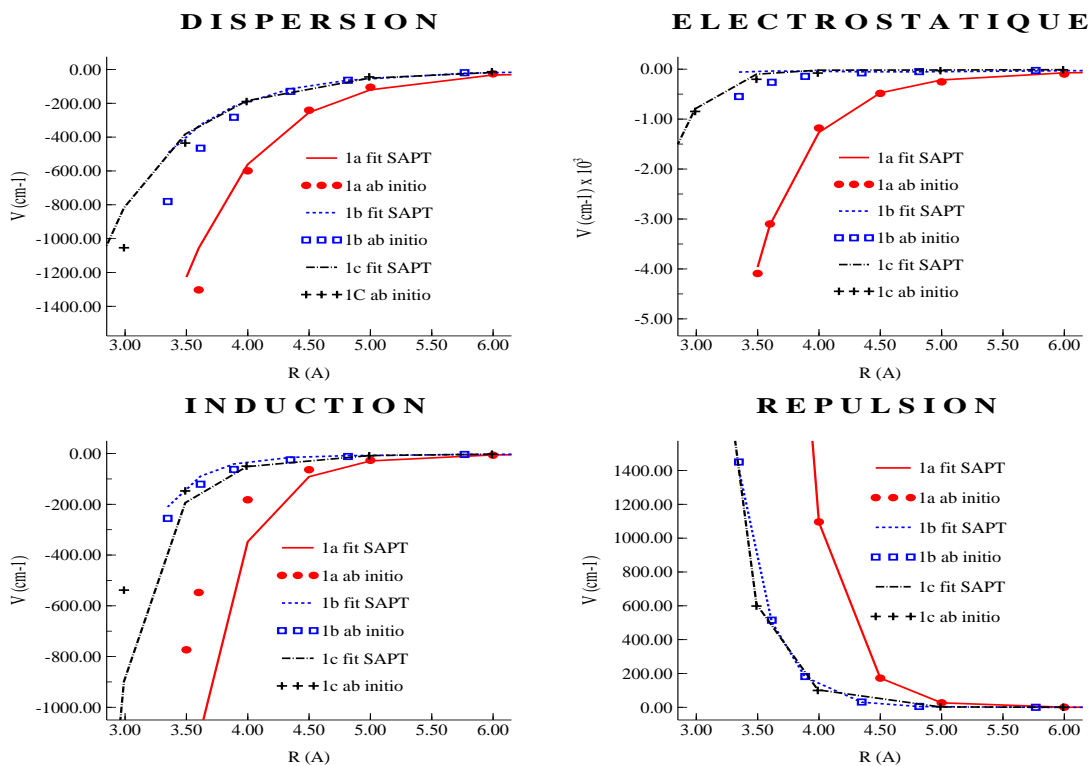


FIGURE 5.44 – “Fit SAPT 3”, décomposition de l'énergie potentielle

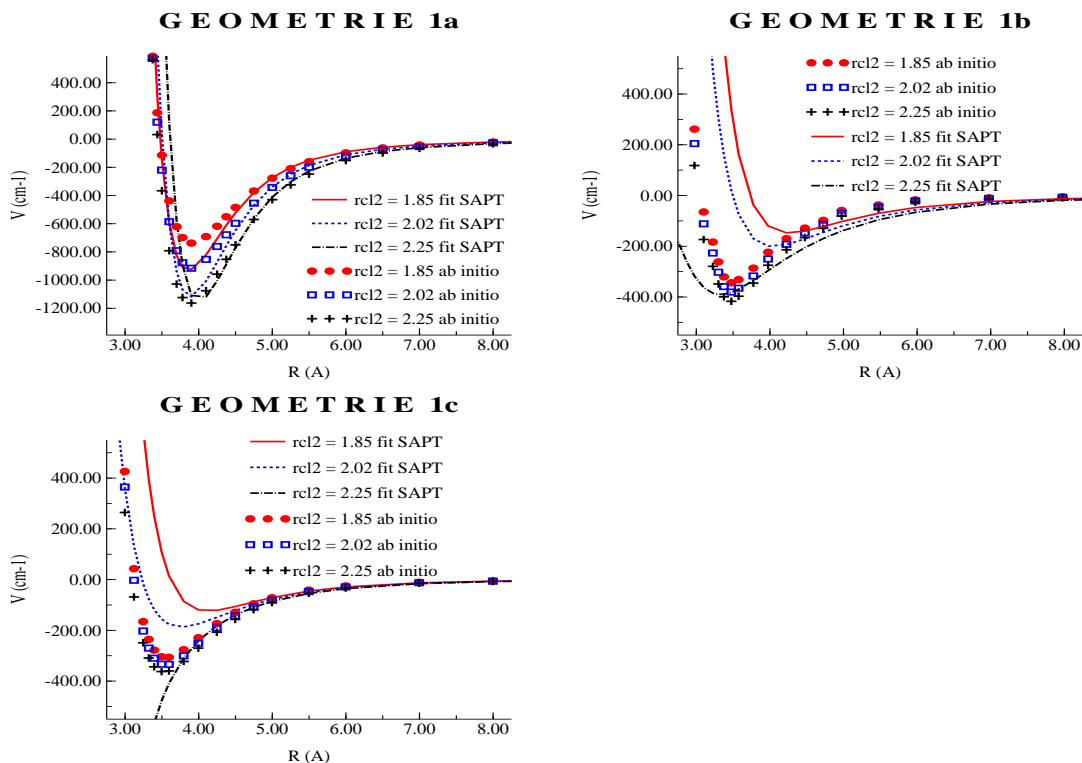


FIGURE 5.45 – “Fit SAPT 3”, courbes totales

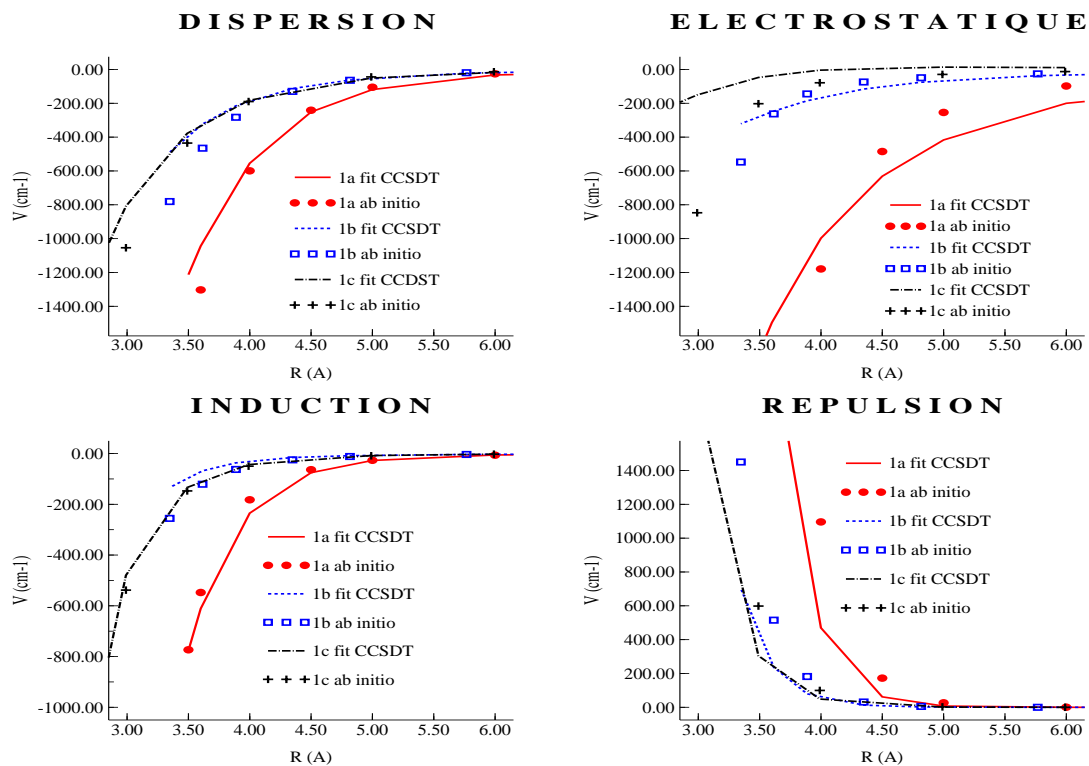


FIGURE 5.46 – “Fit total 7”, décomposition de l'énergie potentielle

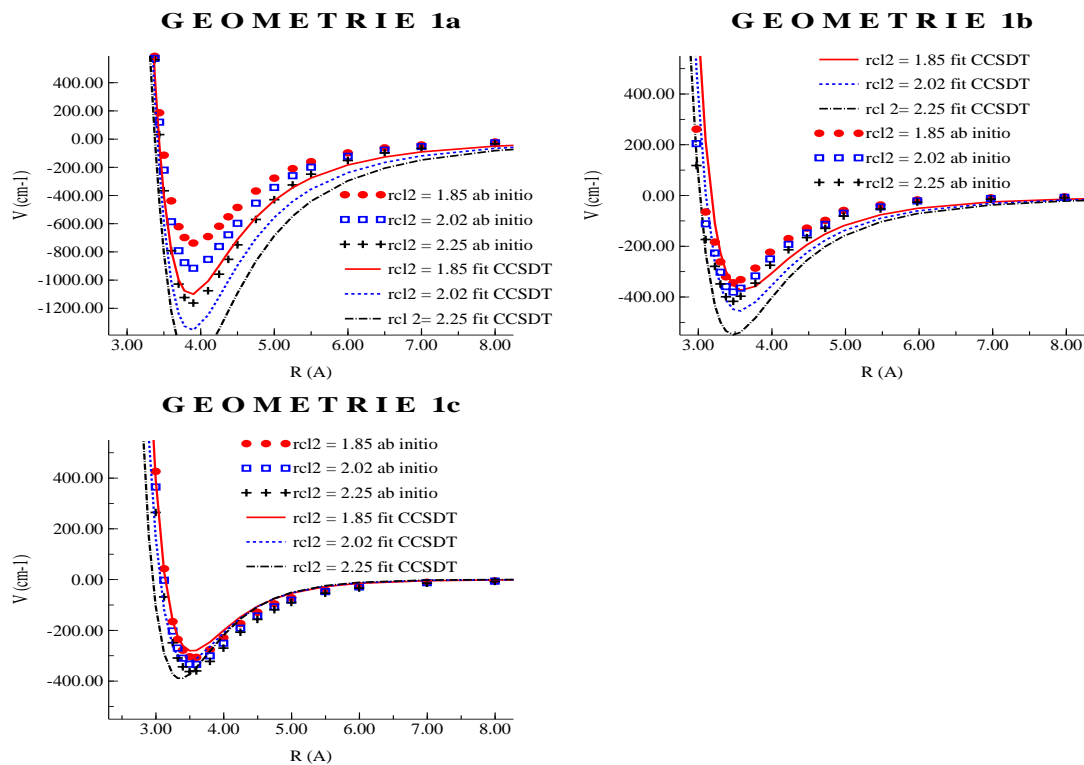


FIGURE 5.47 – “Fit total 7”, courbes totales

Le “*fit total 7*” (figure 5.47 et 5.46) donne une surface de potentiel trop attractive mais les minima des courbes d'énergie potentielle se trouvent à la bonne place. De plus, la décomposition de l'énergie potentielle, si elle ne se superpose pas aux calculs SAPT, a un comportement physique correct.

Pour ce nouveau paramétrage de la surface de potentiel, l'écart type n'est plus que de  $418\text{ cm}^{-1}$  pour les courbes 1a, 1b et 1c et de  $142\text{ cm}^{-1}$  si on retire les points se trouvant dans le mur répulsif.

Néanmoins si on regarde les énergies des agrégats (tableau 5.15) on peut remarquer que l'on a une dégradation des résultats par rapport au “*fit total 3*”. Cette détérioration des résultats semble devenir de plus en plus importante au fur et à mesure que l'on rajoute des molécules d'eau pour le “*fit total 7*”, alors que pour le “*fit SAPT 3*” l'ajout de molécules d'eau dans l'agrégat semble pondérer quelque peu cette détérioration.

Pour les agrégats le “*fit SAPT 3*” donne lieu à un écart type de  $695\text{ cm}^{-1}$  et le “*fit total 7*” à un écart type de  $555\text{ cm}^{-1}$ . Les valeurs efficaces correspondantes sont de  $711\text{ cm}^{-1}$  et  $759\text{ cm}^{-1}$ . Comme nous venons de le voir ces résultats sont moins bons que le “*fit total 3*”.

Comme dans la partie 5.2.3.2, les énergies des points supplémentaires (tableau 5.16) sont très mauvaises. En particulier pour le “*fit SAPT 3*”, où des points comme les points supplémentaires 2 et 9 ont des énergies qui sont éloignées de leur énergie ab initio de plus de  $10\,000\text{ cm}^{-1}$ . Les écarts types correspondants sont de  $4163\text{ cm}^{-1}$  pour le “*fit SAPT 3*” et  $1285\text{ cm}^{-1}$  pour le “*fit total 7*”.

Pour le “*fit SAPT 3*” (annexe 11.11) la surface 1 semble donner des résultats à peu près corrects. Il n'y a pas d'artefacts à courte distance et, si  $R_{ClO}$  pour les minima de ces surfaces est un peu plus grande que la valeur correspondante pour la géométrie 1a (de  $0,05\text{ \AA}$ ), les angles alpha et bêta ont les bonnes valeurs ( $0^\circ$  pour alpha,  $0^\circ$  et  $100^\circ$  pour bêta). Dans le cas de la surface 4 on a d'importants artefacts à courte distance. En outre, comme pour le “*fit SAPT 2*”, les minima locaux de cette surface correspondent à des géométries



où la molécule de  $Cl_2$  semble être très attirée par les atomes d'hydrogène de la molécule d'eau. Pour la surface 4 ces minima se trouvent en  $R_{ClO} = 2,6 \text{ \AA}$  et  $\delta = 305^\circ$  et  $62^\circ$ . Ces minima sont séparés des artefacts par une barrière d'énergie relativement haute. Pour ces quatre surfaces les énergies des minima sont globalement trop basses de plusieurs centaines de  $cm^{-1}$ . La surface 7 n'a pas d'autre minima que ces artefacts à courte distance.

Pour le "fit total 7" (annexe 11.12) la surface 1 a un minimum situé en  $R_{ClO} = 2,82 \text{ \AA}$  (distance légèrement trop longue par rapport à la géométrie 1a) et  $\beta = 50^\circ$ . Ce minimum est beaucoup trop profond en énergie (d'environ  $500 \text{ cm}^{-1}$ ) mais la différence d'énergie entre ce minimum et l'énergie calculée avec cette surface de potentiel pour la géométrie 1a n'est que d'une cinquantaine de  $cm^{-1}$ . La surface 4 a un minimum local, en plus de l'artefact à courte distance, en  $R_{ClO} = 2,76 \text{ \AA}$  et  $\delta = 320^\circ$ , soit une inclinaison de la liaison entre les deux atomes de chlore par rapport à l'axe Cl-O semblable à celle obtenue avec la surface de potentiel empirique avec induction. A nouveau ce minimum est trop bas en énergie. La surface 7 a deux minima en plus des artefacts. Comme pour toutes les surfaces de potentiel précédentes où cette surface avait plusieurs minima les angles correspondant à ces minima sont trop petits. Ici ils se trouvent en  $R_{ClH} = 2,6 \text{ \AA}$  pour  $\epsilon = 65^\circ$  et  $R_{ClH} = 2,4 \text{ \AA}$  pour  $\epsilon = 298^\circ$  et sont beaucoup trop bas en énergie. À nouveau le minimum le plus proche de la géométrie 1c se retrouve être le plus bas en énergie. De plus, la barrière en énergie séparant les minima des artefacts est quasiment inexistante.

L'étude de ces deux versions de la surface de potentiel nous a montré que développer notre surface de potentiel en nous basant uniquement sur une connaissance de la surface de potentiel limitée au voisinage des minima locaux de la surface n'est pas suffisant. Pour avoir une idée de la forme du reste de la surface de potentiel et inclure ces données dans notre surface de potentiel il est nécessaire d'ajouter un certain nombre de points pouvant représenter un maximum de configurations possibles. Ces points doivent être choisis le

Géométrie	ab initio	"Fit SAPT 3"	"Fit total 7"
1a	-912,00	-1116,62	-1354,76
1b	-379,00	19,61	-448,63
1c	-334,00	-176,19	-311,91
2a	-1605,35	-1284,19	-1735,01
2b	-1762,74	-1396,67	-2146,32
2c	-1220,63	-222,97	-1780,85
3a	-1210,14	-1595,85	-1831,47
3b	-2070,52	-1135,58	-1883,94
3c	-517,63	32,98	-1628,89
3d	-2322,34	-1348,07	-2450,69
4a	-1038,76	-2259,52	-2479,20
4b	-2567,17	-2983,59	-3016,03
4c	-2927,41	-1373,24	-2778,59
5a	-1343,04	-1564,26	-2808,54
5b	-1423,48	-1827,91	-2216,81
5c	-1514,42	-1271,82	-2856,94

 TABLE 5.15 – Énergies d'interaction pour les agrégats (énergies en  $cm^{-1}$ )

Point n°	ab initio	"Fit SAPT 3"	"Fit total 7"	Point n°	ab initio	"Fit SAPT 3"	"Fit total 7"
1	1777,20	5287,96	2964,09	14	281,03	5978,01	-223,95
2	3201,30	-9446,92	15,21	15	420,83	5312,56	674,09
3	1610,40	3028,94	2249,36	16	1193,29	4609,76	2207,91
4	3692,82	9674,20	5211,01	17	-61,70	-1381,51	-1412,96
5	-368,11	-103,96	-900,99	18	700,37	-1183,19	-856,14
6	3807,28	7813,33	5163,86	19	-770,25	-1170,98	-1375,26
7	-7,97	74,92	4,89	20	-355,18	-1156,27	-1180,83
8	243,78	881,97	259,99	21	-751,09	-1106,89	-1269,81
9	6407,51	16338,76	9795,88	22	-209,68	-2610,30	-1125,13
10	-131,96	193,89	-615,25	23	-24,43	-1670,42	-831,83
11	1116,42	2835,48	1669,68	24	-119,94	-3284,31	-1196,10
12	448,69	654,12	-365,80	25	121,96	-2025,93	-847,87
13	346,64	1086,22	-743,52				

 TABLE 5.16 – Points supplémentaires (énergies en  $cm^{-1}$ )

plus judicieusement possible afin de limiter au maximum leur nombre. C'est ce que nous avons fait dans la partie 5.2.3.4.

#### 5.2.3.4 Ajustement sur les géométries 1a, 1b, 1c et sur les 25 points supplémentaires

Les figures 5.48 et 5.49 montrent les résultats du “*fit* total 8” réalisé en utilisant les formules décrites et choisies précédemment. La surface de potentiel obtenue semble avoir un comportement correcte pour les géométries 1a, 1b et 1c à la fois pour l'énergie potentielle totale (même si celle-ci est trop attractive pour la géométrie 1a et pas assez pour la géométrie 1c) et pour chaque composante prise individuellement. Néanmoins on peut remarquer qu'à courte distance la contribution de dispersion semble ne pas être suffisamment forte. Si on regarde l'énergie des agrégats (tableau 5.17) il ne semble pas y avoir d'amélioration par rapport au “*fit* total 7”. Sur le tableau 5.18, recensant les énergies des points supplémentaires, on peut voir que s'il y a une relative amélioration des résultats pour certains points dont l'énergie potentielle est la plus répulsive, ce n'est pas vraiment le cas pour ceux qui sont dans une zone que l'on pourrait qualifier d'intermédiaire entre les minima connus et le mur répulsif (c'est-à-dire la grande majorité des points).

Pour cette version de la surface de potentiel l'écart type est de  $444 \text{ cm}^{-1}$  pour l'ensemble des points correspondant aux courbes 1a, 1b et 1c ;  $169 \text{ cm}^{-1}$  si on enlève les points correspondant à une distance entre les centres de masse inférieure à 3,2 angström ;  $975 \text{ cm}^{-1}$  pour les points supplémentaires.

Si on regarde les surfaces de potentiel correspondant au “*fit* total 8” (annexe 11.13), on constate que celles-ci ont la “même forme” que celles pour le “*fit* total 7”. La principale différence entre ces deux versions est que pour la surface 7 du “*fit* total 8” les minima sont un peu moins profonds que pour le “*fit* total 7”.

Comme pour le “*fit* total 7”, cette version de la surface de potentiel semble ne pas être assez répulsive lorsque les atomes se rapprochent l'un de l'autre. Nous avons donc en-

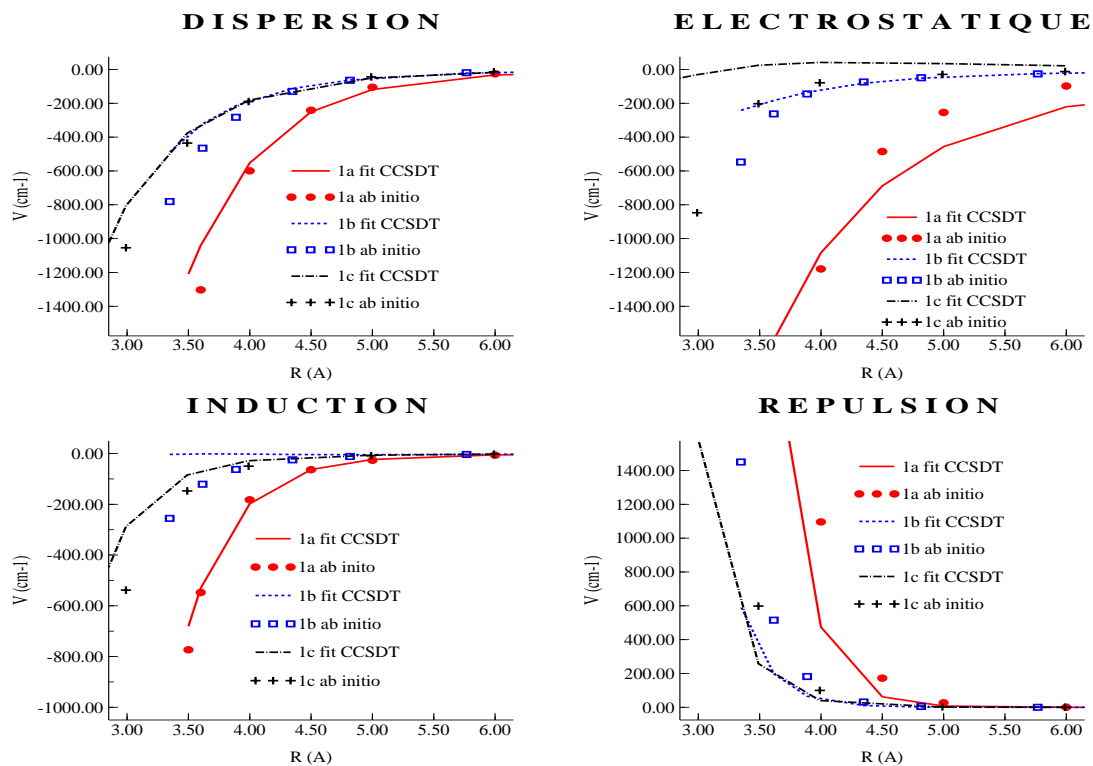


FIGURE 5.48 – “Fit total 8”, décomposition de l'énergie potentielle

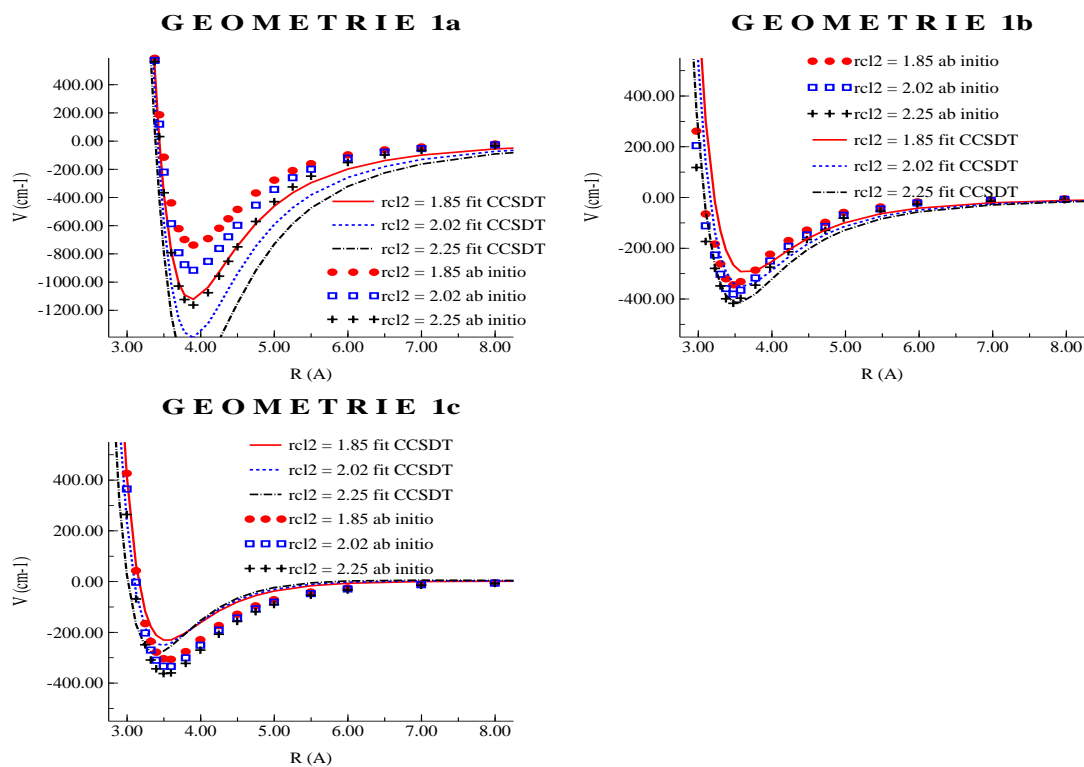


FIGURE 5.49 – “Fit total 8”, courbes totales

trepris de modifier la formule servant à décrire la répulsion dans le développement de notre énergie potentielle. Nous sommes donc passés à la formule rep3. Cette formule reprend la formule rep1 à laquelle on ajoute une fonction exponentielle multipliée par une fonction de Fermi dans le but de donner plus de souplesse à la partie répulsive de la surface de potentiel et d'essayer d'obtenir une surface de potentiel très répulsive pour les courtes distances. Les résultats de cette reparamétrisation, le “*fit total 9*”, sont montrés sur les figures 5.51 et 5.50 et les tableaux 5.17 et 5.18.

La première chose que l'on constate pour cette nouvelle version de la surface de potentiel est que les courbes d'énergie potentielle obtenues semblent moins attractives pour les géométries 1a, 1b et 1c autour du minimum. Ensuite, si il ne semble pas y avoir de changement significatif pour la dispersion et la répulsion pour ces géométries, on constate que l'induction semble moins bonne pour la géométrie 1a et que l'électrostatique se détériore pour les géométries 1b et 1c. Si on regarde le tableau 5.18 on peut constater qu'il n'y a pas vraiment d'amélioration pour les points supplémentaires. Mais on peut remarquer une sorte d'aplanissement de l'ensemble de la surface de potentiel.

Malgré tout, l'écart type obtenu montre que l'on a bel et bien une légère amélioration de la surface de potentiel. Pour l'ensemble des points correspondant aux courbes 1a, 1b et 1c il n'est plus que de  $349 \text{ cm}^{-1}$ . Si on ne tient pas compte des points situés dans le mur répulsif cet écart type n'est plus que de  $72 \text{ cm}^{-1}$ . Pour les points supplémentaires l'écart type est de  $749 \text{ cm}^{-1}$ .

Dans le cas des agrégats (tableau 5.17) il est plus délicat de voir une amélioration ou une dégradation des résultats. Pour le “*fit total 8*” les changements par rapport au “*fit total 7*” pouvaient être une amélioration ou dégradation des résultats en fonction de la géométrie. De plus il n'y avait pas vraiment de tendance générale. Certains agrégats voyaient leur énergie surestimée, d'autres sous-estimée. Pour le “*fit total 9*” nous assistons à nouveau à une fluctuation de la qualité des résultats. Néanmoins, cette fois-ci, les énergies

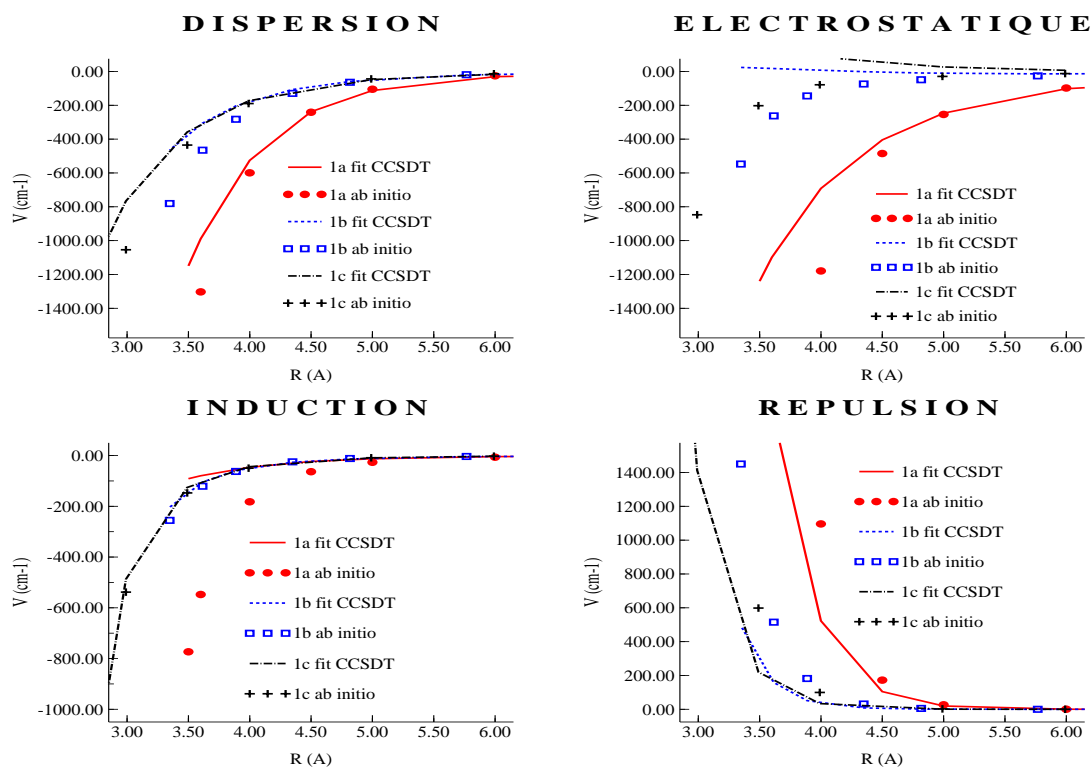


FIGURE 5.50 – “Fit total 9”, décomposition SAPT

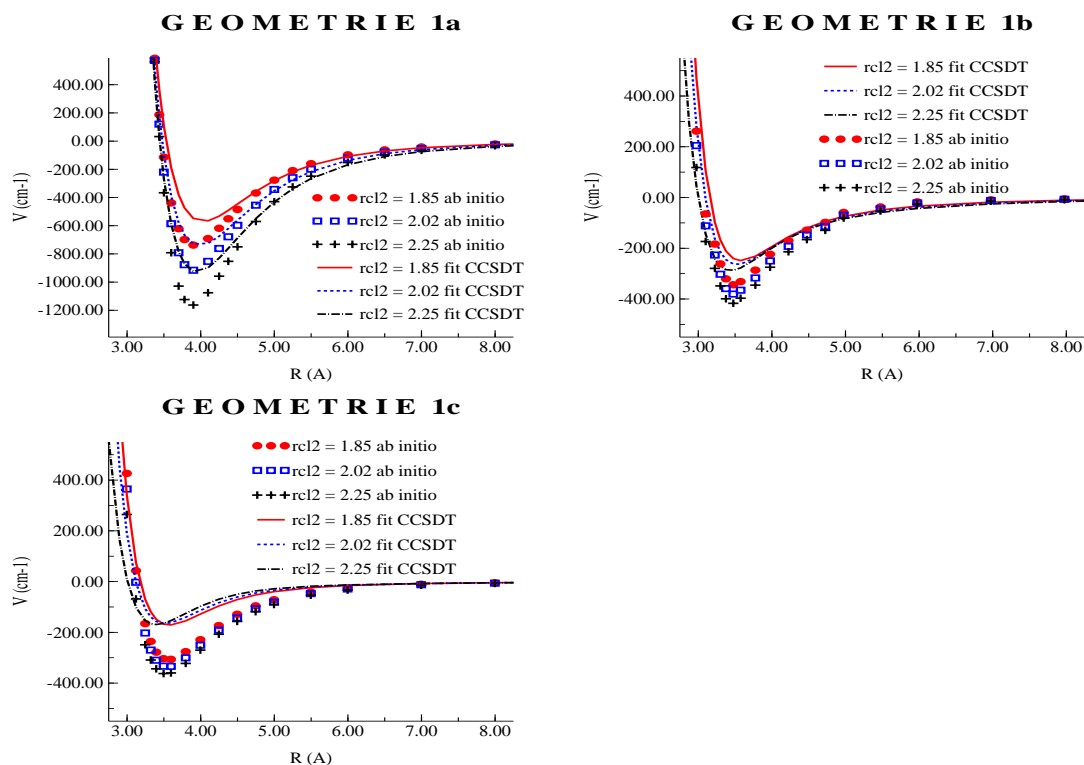


FIGURE 5.51 – “Fit total 9”, courbes totales

sont presque systématiquement surestimées (excepté l'agrégat 4a). L'écart type pour le “fit total 8” est de  $608\text{ cm}^{-1}$  et de  $388\text{ cm}^{-1}$  pour le “fit total 9”. Il semble donc que pour les agrégats le “fit total 8” soit légèrement moins bon que le “fit total 7” mais que le “fit total 9” donne lieu à une nette amélioration. Les valeurs efficaces sont de  $854\text{ cm}^{-1}$  et  $544\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Les surfaces 4 et 7 (annexe 11.14) montrent à nouveau l'existence d'artefacts à courte distance pour cette surface de potentiel. Pour les surfaces 1 et 4 on a globalement le même type de comportement que pour les “fit total 7” et “fit total 8” à la différence que le minimum est décalé de  $0.1\text{ \AA}$  vers des valeurs plus grandes. Ceci porte la différence de distance Cl-O avec la géométrie 1a à  $0.15\text{ \AA}$ . De plus, l'ajout des points supplémentaires a permis de réduire fortement la déformation de l'angle  $\widehat{ClClO}$  qui apparaissait sur la surface 4. Avant l'ajout des points supplémentaires la surface d'énergie potentielle était minimum pour un angle delta de  $320^\circ$ , maintenant il l'est pour  $347^\circ$  (soit un angle de  $13^\circ$  entre l'axe Cl-O et la liaison entre les deux chlores). Comme pour les courbes d'énergie potentielle ou les énergies des agrégats ces minima, sont trop hauts en énergie.

La surface 7 quant à elle ne comporte qu'un seul minimum en plus des artefacts à courte distance. Ce minimum (proche de la géométrie 1b) est en  $R_{ClH} = 2,4\text{ \AA}$  et delta =  $63^\circ$ . Non seulement ce minimum est trop bas en énergie mais, en plus, il n'est séparé de l'artefact que par une barrière d'énergie très faible (le minimum est à environ  $-650\text{ cm}^{-1}$  et la barrière est de  $-450\text{ cm}^{-1}$  pour son point le plus bas).

Le “fit total 9” semble donner de meilleurs résultats en ce qui concerne les zones de la surface de potentiel proches des points ab initio auquel nous avons accès. Néanmoins, l'exploration des surfaces de potentiel du dimère nous montre qu'il subsiste un certain nombre d'artefacts à très courte distance qui peuvent poser problème.

Géométrie	ab initio	"Fit total 8"	"Fit total 9"
1a	-912,00	-1393,22	-729,77
1b	-379,00	-336,92	-262,28
1c	-334,00	-242,12	-162,24
2a	-1605,35	-1913,91	-1010,94
2b	-1762,74	-2327,68	-1420,73
2c	-1220,63	-1738,27	-839,88
3a	-1210,14	-1926,84	-1020,41
3b	-2070,52	-2033,46	-1070,24
3c	-517,63	-1740,01	-491,18
3d	-2322,34	-2673,79	-1717,63
4a	-1038,76	-2613,95	-1315,80
4b	-2567,17	-2584,06	-1369,32
4c	-2927,41	-3055,29	-2000,77
5a	-1343,04	-3047,68	-1062,62
5b	-1423,48	-2395,54	-1290,40
5c	-1514,42	-3018,44	-1102,87

 TABLE 5.17 – Énergies d'interaction  $Cl_2$ - $H_2O$  pour les agrégats (énergies en  $cm^{-1}$ )

Point n°	ab initio	"Fit total 8"	"Fit total 9"	Point n°	ab initio	"Fit total 8"	"Fit total 9"
1	1777,20	2593,97	1706,20	14	281,03	-367,88	224,99
2	3201,30	289,37	-345,96	15	420,83	535,63	483,30
3	1610,40	1777,45	1032,36	16	1193,29	1898,32	1303,25
4	3692,82	4467,46	3432,77	17	-61,70	-1420,63	-678,74
5	-368,11	-864,15	-264,72	18	700,37	-792,85	-234,34
6	3807,28	4448,89	2808,03	19	-770,25	-1409,56	-723,87
7	-7,97	-167,12	0,68	20	-355,18	-1198,60	-600,40
8	243,78	67,62	171,41	21	-751,09	-1302,74	-673,50
9	6407,51	8628,35	6811,93	22	-209,68	-973,19	-654,65
10	-131,96	-635,30	-161,11	23	-24,43	-683,53	-556,84
11	1116,42	1277,91	889,74	24	-119,94	-1029,63	-710,82
12	448,69	-201,27	403,99	25	121,96	-687,88	-592,75
13	346,64	-641,33	225,21				

 TABLE 5.18 – Points supplémentaires (énergies en  $cm^{-1}$ )



### 5.2.3.5 Ajout du *cut-off*

Comme les problèmes à courte distance persistaient nous avons décidé que la solution la plus simple consistait à ajouter un *cut-off*. L'étude de la décomposition des différentes surfaces de potentiel nous a appris que les artefacts étaient principalement dû à une induction et une contribution électrostatique beaucoup trop forte lorsque les atomes des deux molécules se rapprochaient trop. C'est pourquoi nous avons mis un *cut-off* sur l'électrostatique et l'induction. Les distances de *cut-off* ont été déterminées de façon à faire disparaître au maximum les artefacts apparaissant sur les surfaces qui nous servent à tester la surface d'énergie potentielle.

On peut noter que lors d'un paramétrage avec *cut-off* dans les formules et où la valeur du *cut-off* est l'un des paramètres qui est ajusté, les valeurs que l'on utilise pour le *cut-off* ont tendance à ne pas bouger. Il faut alors varier soit même le *cut-off* "à la main" pour finalement obtenir un résultat satisfaisant.

Les surfaces de potentiel qui ont été testées avec un *cut-off* en utilisant la formule 5.47 sont :

**Le "fit total 3"** (non représenté ici). Cet essai ne fut pas concluant. Si nous utilisons des rayons de coupure proches de ceux que nous avons paramétrés et utilisés pour les versions suivantes (i.e. 2,43 Å pour les interactions centre de masse de  $Cl_2$  - H et 2,49 Å pour les interactions centre de masse de  $Cl_2$  - O) il n'y a pas d'amélioration. Si nous augmentons le *cut-off* à une distance suffisante pour faire disparaître les artefacts (2,96 Å et 3,02 Å respectivement) les courbes totales pour les géométrie 1b et 1c deviennent beaucoup trop répulsives à courte et moyenne distance car les minima de ses courbes (pour lesquels la distance Cl-H est sensiblement la même que la distance centre de masse de  $Cl_2$ -H) se trouvent à des distances inférieures à celle du *cut-off*. De plus, il n'y a pas d'amélioration des résultats pour les points supplémentaires ou les agrégats. Réaliser un nouvel ajustement des paramètres sur l'ensemble des données ab initio que nous possédons

en prenant les formules du “*fit total 3*” et comme jeu de paramètres initial les paramètres de cette ancienne version ne donne pas non plus d'amélioration pour cette surface de potentiel.

**Le “*fit SAPT 3*”** (non représenté ici). Ajouter un *cut-off* à 2,43 Å pour les interactions centre de masse de  $\text{Cl}_2$  - H et 2,49 Å pour les interactions centre de masse de  $\text{Cl}_2$  - O permet d'enlever les artefacts à courte distance des surfaces 3 et 4 par contre il crée deux minima artificiels très bas ( $-1700 \text{ cm}^{-1}$  pour le minimum proche de 1b et  $-2600 \text{ cm}^{-1}$  pour le minimum proche de 1c) pour la surface 7. On retrouve ce comportement pour les courbes d'énergie potentielle 1b et 1c pour les grandes valeurs de  $R_{\text{Cl}_2}$ . Celles-ci gardent la même forme que précédemment à moyenne distance (c'est-à-dire qu'elles ont tendance à “chuter” comme une courbe de dispersion) avant de devenir brusquement répulsive. Un tel comportement n'est pas acceptable car il crée d'importantes discontinuités dans la dérivé de l'énergie potentielle, donc des forces qui y sont associées. A nouveau il n'y a pas d'amélioration pour les points supplémentaires et les agrégats.

**Le “*fit total 8*”** (non représenté ici). L'ajout du *cut-off* permet de supprimer les artefacts mais les minima de ces surfaces restent trop bas en énergie (jusqu'à  $500 \text{ cm}^{-1}$  environ pour les courbes d'énergie potentielle de 1a, 1b et 1c et les régions des surfaces décrivant des géométries proches de ces trois minima ab initio). De plus cette modification n'entraîne pas de changement pour les agrégats ou d'amélioration pour les points supplémentaires. Nous avons essayé de reparamétriser la surface de potentiel correspondant au “*fit total 8*” en incluant le *cut-off* lors de l'ajustement des paramètres et en jouant sur le nombre de points supplémentaires que nous incluons dans le jeu de paramètres utilisé par le programme (sans point supplémentaire, avec les dix points qui posent le plus de problème et avec les vingt cinq points). Les résultats sont alors similaires à ceux obtenus avec les anciens paramètres excepté les courbes d'énergie potentielle pour les géométries 1b et 1c qui soit présentent plusieurs minima entre 3 et 5 angström soit mettent en évidence le fait que l'énergie

Géométrie	ab initio	"fit total 9 avec cut-off"	"Fit total 10"
1a	-912,00	-729,77	-660,98
1b	-379,00	-262,28	-218,22
1c	-334,00	-162,24	-108,79
2a	-1605,35	-1010,94	-973,31
2b	-1762,74	-1420,73	-1290,80
2c	-1220,63	-839,88	-664,32
3a	-1210,14	-1020,41	-955,08
3b	-2070,52	-1070,24	-1044,91
3c	-517,63	-491,18	-326,79
3d	-2322,34	-1717,63	-1639,04
4a	-1038,76	-1315,80	-1229,74
4b	-2567,17	-1369,32	-1305,71
4c	-2927,41	-2000,77	-1961,54
5a	-1343,04	-1062,62	-880,81
5b	-1423,48	-1290,40	-1208,26
5c	-1514,42	-1102,87	-866,24

 TABLE 5.19 – Énergie d'interaction  $Cl_2$ - $H_2O$  pour les agrégats (énergies en  $cm^{-1}$ )

Point n°	ab initio	"fit total 9 avec cut-off"	"Fit total 10"	Point n°	ab initio	"fit total 9 avec cut-off"	"Fit total 10"
1	1777,20	1706,20	737,82	14	281,03	224,99	443,00
2	3201,30	3407,34	2341,60	15	420,83	483,30	481,74
3	1610,40	1032,36	525,75	16	1193,29	1303,25	439,96
4	3692,82	3432,77	1780,67	17	-61,70	-678,74	-606,81
5	-368,11	-264,72	-143,75	18	700,37	-234,34	-159,08
6	3807,28	2808,03	1383,52	19	-770,25	-723,87	-652,02
7	-7,97	0,68	-6,28	20	-355,18	-600,40	-527,92
8	243,78	171,41	103,42	21	-751,09	-673,50	-602,06
9	6407,51	6811,93	3371,23	22	-209,68	-654,65	-548,13
10	-131,96	-161,11	-70,31	23	-24,43	-556,84	-433,03
11	1116,42	889,74	468,37	24	-119,94	-523,47	-428,35
12	448,69	403,99	483,38	25	121,96	-394,38	-279,67
13	346,64	225,21	321,63				

 TABLE 5.20 – Points supplémentaires (énergies en  $cm^{-1}$ )

ergie potentielle chute brutalement en dessous de 4 Å pour remonter de façon tout aussi brusque lorsque l'on atteint le *cut-off*. A nouveau de telles surfaces de potentiel poseraient des problèmes de discontinuité lors du calcul des forces.

**Le “fit total 9” (équation 5.47).** Si on regarde les courbes d'énergie potentielle des géométries 1a, 1b et 1c (figures 5.52 et 5.53) le *cut-off* ne semble qu'agir “dans le mur répulsif” pour ces géométries. Néanmoins, si la position des minima semble bonne, on peut constater que la surface de potentiel n'est pas suffisamment attractive et que l'électrostatique et l'induction ont un mauvais comportement à courte distance. Si on regarde les énergies des agrégats (tableau 5.19) on constate que l'ajout du *cut-off* ne change absolument rien. Par contre on peut voir une amélioration pour certains des points supplémentaires (tableau 5.20). Dans le cas des surfaces (annexe 11.15) l'ajout du *cut-off* semble bien enlever tous les artefacts. Pour les surfaces 1 et 4 les minima sont les mêmes que pour la surface de potentiel sans *cut-off*. Toutefois pour la surface 7 le *cut-off* impose deux minima à 2,7 Å pour des angles epsilon de 65° et 297°, ce qui peut poser des problèmes pour la dérivée de l'énergie potentielle. Ces deux minima sont plus hauts en énergie que les minima des surfaces 1 et 4 et le minimum le plus proche de la géométrie 1c est plus bas que celui proche de 1b.

Pour cette surface de potentiel l'écart type correspondant à l'ensemble des points des courbes 1a, 1b et 1c est de 742  $cm^{-1}$  ce qui semble moins bon que le “fit total 9” sans *cut-off*. Néanmoins si on retire les points se trouvant dans le mur répulsif on a un écart type de 73  $cm^{-1}$ . Pour les points supplémentaires l'écart type n'est plus que de 347  $cm^{-1}$ , ce qui est le meilleur résultat que nous ayons obtenu. Comme on pouvait le voir sur les tableaux 5.19 et 5.17 les énergies des agrégats restant identiques, l'écart type correspondant l'est aussi.

**Le “fit total 10”.** Cette surface de potentiel à été obtenue en ajustant à nouveau la surface d'énergie potentielle issue du “fit total 9” en incluant le *cut-off* (formule 5.47) lors

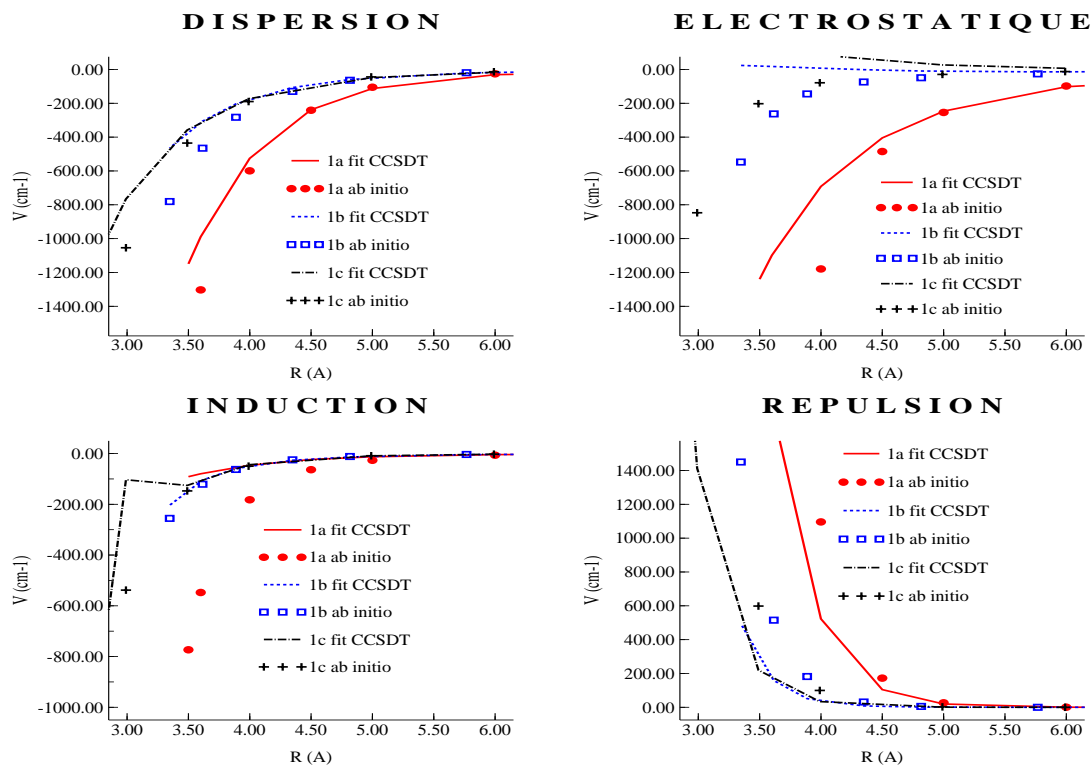


FIGURE 5.52 – “Fit total 9” plus *cut-off*, décomposition de l'énergie potentielle

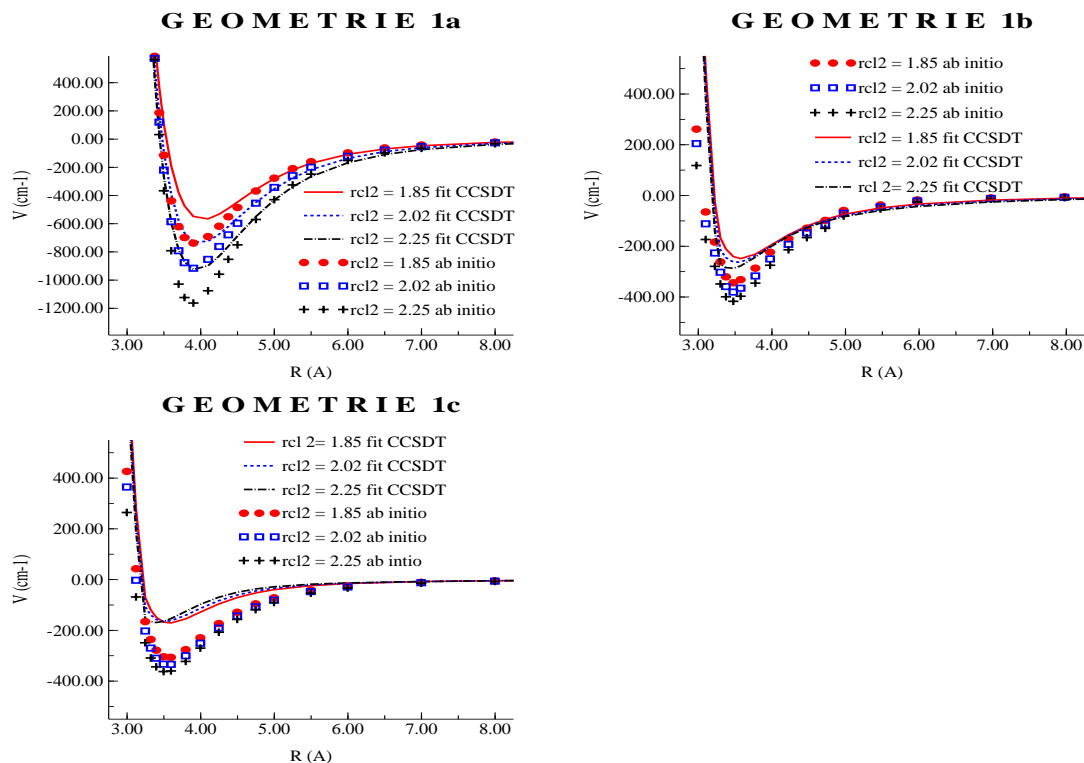


FIGURE 5.53 – “Fit total 9” plus *cut-off*, courbes totales

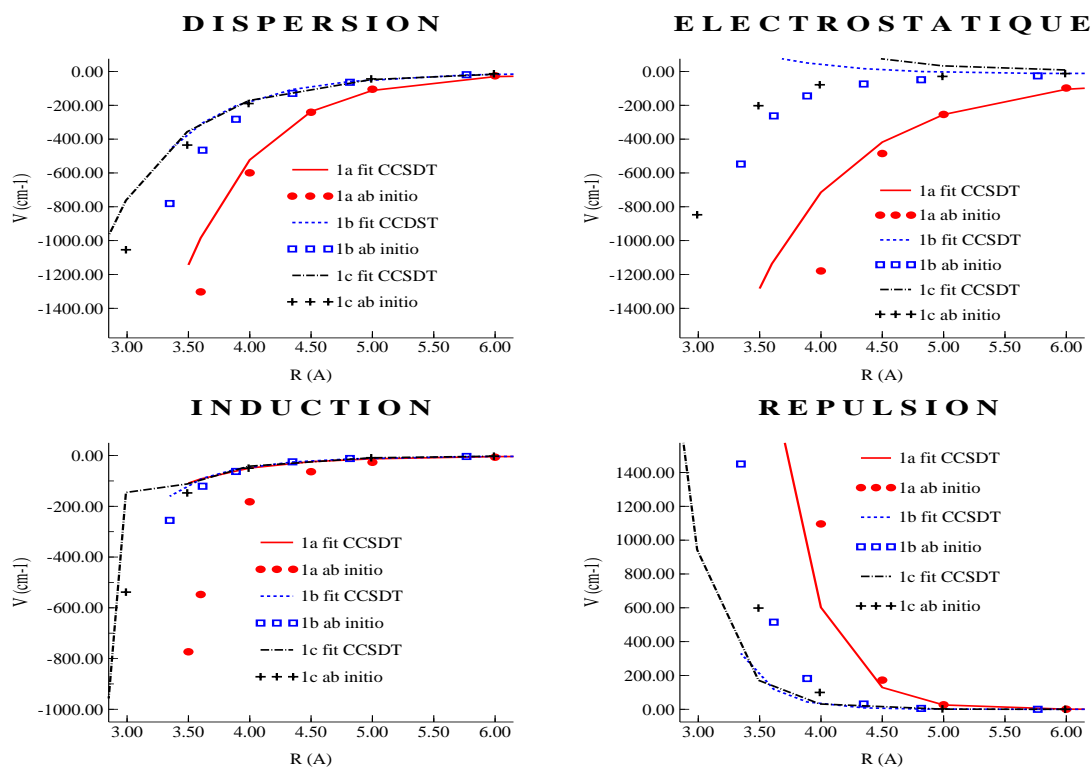


FIGURE 5.54 – “Fit total 10”, décomposition de l'énergie potentielle

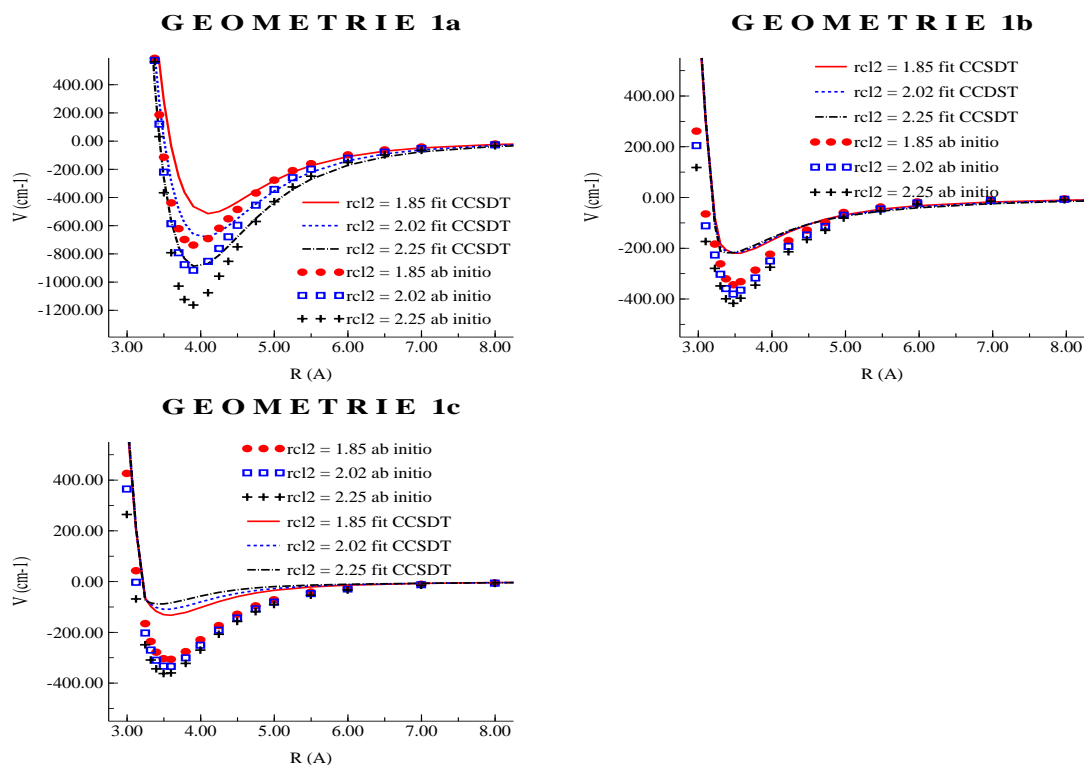


FIGURE 5.55 – “Fit total 10”, courbes totales

du paramétrage. Les courbes d'énergie potentielle pour les géométries 1a, 1b et 1c (figures 5.54 et 5.55) nous montrent que cette surface de potentiel est légèrement plus répulsive que la précédente. En ce qui concerne la décomposition de l'énergie potentielle on constate assez peu de changements pour les géométries étudiées. En revanche on peut remarquer que les résultats pour les agrégats (tableau 5.19) se dégradent légèrement. Dans le tableau 5.20 on peut constater que la plupart des points supplémentaires qui étaient beaucoup trop bas en énergie (une grande partie des points 17 à 25) ont maintenant une énergie plus haute, mais les points correspondant aux géométries les plus répulsives voient leur énergie baisser. La forme des surfaces de potentiel (annexe 11.16) change relativement peu par rapport au cas précédent mais les distances Cl-O et Cl-H pour les minima augmentent de 0,1 Å et les énergies de ces mêmes minima augmentent d'une centaine de  $cm^{-1}$ .

Pour cette surface de potentiel l'écart type pour l'ensemble des points correspondant aux courbes 1a, 1b et 1c est de  $355\text{ cm}^{-1}$ . Si on retire les points situés dans le mur répulsif il n'est plus que de  $98\text{ cm}^{-1}$ . Comme on pouvait le voir sur les courbes le fond du puits semble moins bien représenté que pour le "fit total 9 avec *cut-off*", mais le mur répulsif est meilleur. Pour les points supplémentaires l'écart type est de  $829\text{ cm}^{-1}$ . Ce qui est moins bon que pour la surface de potentiel précédente. Néanmoins, comme nous l'avons vu en étudiant le tableau 5.20 ce résultat est à relativiser. Pour les agrégats l'écart type est de  $376\text{ cm}^{-1}$  et la valeur efficace de  $609\text{ cm}^{-1}$ . Ces valeurs sont relativement proches de celles obtenues pour le "fit total 9".

Le choix entre le "fit total 9 avec *cut-off*" et le "fit total 10" est malaisé car tous deux donnent des résultats relativement similaires. Le "fit total 9" semble être légèrement meilleur pour les énergies des agrégats et les courbes d'énergie potentielle 1a, 1b et 1c. Néanmoins nous n'avons exploré qu'une toute petite partie de la surface de potentiel et si le "fit total 10" semble légèrement moins bon que le "fit total 9" avec *cut-off* l'erreur commise par rapport aux calculs *ab initio* semble un peu plus systématique. Mais nous

testerons quand même ces deux surfaces de potentiel (chapitre 7.1) lors de la minimisation du système afin de déterminer celle qui donnera les meilleurs résultats.

La surface de potentiel utilisant comme fonction de *cut-off* l'équation 5.48 est la suivante :

**“fit total 9 avec cut-off” (équation 5.48).** Comme pour le cas où nous avons utilisé la formule 5.47 pour le *cut-off* sur l'électrostatique et l'induction cette surface de potentiel correspond à la surface “fit total 9” dans laquelle on a simplement introduit la fonction de cutoff. Comme précédemment la plus grande partie de la surface est identique au cas “fit total 9”. Les seules différences qui apparaissent, par rapport à l'utilisation de la formule 5.47, sont situées dans le mur répulsif et ne semblent pas modifier le fond des puits près des géométries ab initio 1a, 1b et 1c. Les figures 5.56 et 5.57 montrent une comparaison entre les courbes d'énergie potentielle obtenues pour les elongations des géométries 1a, 1b et 1c. Sur ces courbes nous pouvons voir que la différence au niveau des murs répulsifs entre les deux surfaces de potentiel varie, pour les géométries 1b et 1c, de la même façon que les courbes représentant les formules de *cut-off* de la figure 5.27. Au début du mur répulsif la différence est très faible puis elle semble augmenter de façon à ce que la surface utilisant la formule 5.47 soit la plus répulsive. Puis cet écart diminue jusqu'à ce les deux courbes soit à nouveau confondues avant que la tendance ne s'inverse et que ce soit la surface de potentiel utilisant la formule 5.48 qui soit la plus répulsive avant que l'écart ne diminue une nouvelle fois. Ces résultats se retrouvent dans les coupes de la surface d'énergie potentielle.

Comme pour les versions précédentes de la surface de potentiel nous avons entrepris de réajuster les paramètres en incluant le *cut-off* lors de la procédure. Comme pour le “fit total 10” cette surface semble légèrement moins bonne que celle dont les paramètres ont été ajustés en l'absence de *cut-off*.



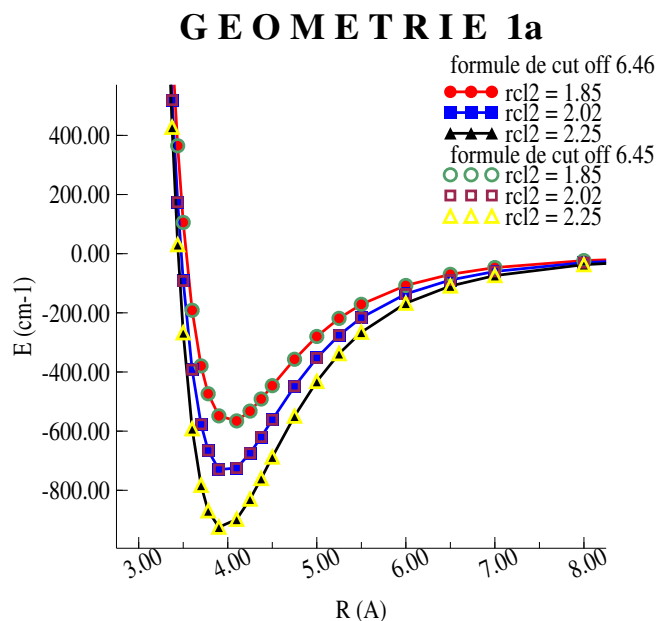


FIGURE 5.56 – Comparaison entre les deux version du “fit 9 plus cut-off” utilisant les formules 5.47 et 5.48, courbes totales

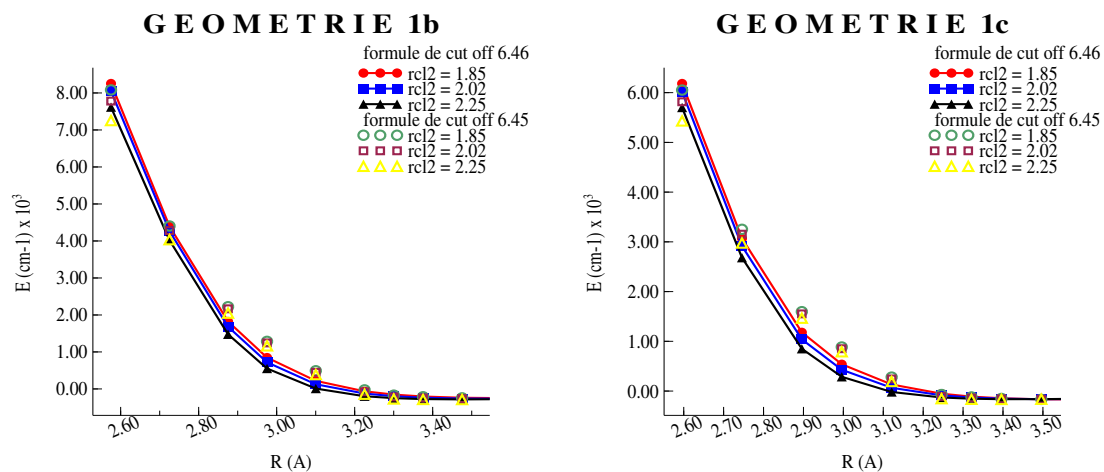


FIGURE 5.57 – Comparaison entre les deux version du “fit 9 plus cut-off” utilisant les formules 5.47 et 5.48, courbes totales

## 5.2.4 Test d'autres modèles pour modéliser les molécules d'eau

Lors de la totalité du développement de la surface de potentiel nous avons utilisé le modèle TIP4P pour décrire les molécules d'eau. Afin de déterminer si nous pouvions améliorer la surface d'énergie potentielle en changeant de modèle pour l'eau nous avons utilisé les modèles TIP5P [84] (appartenant à la même famille que le TIP4P) et NE6 [85] (paramétré pour des simulations de la glace à une température proche de celle du point de fusion).

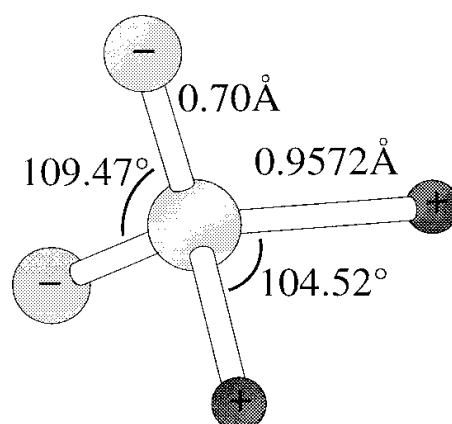
### 5.2.4.1 Le potentiel TIP5P

Le modèle TIP5P (figure 5.58), proposé par Mahoney et Jorgensen en 2000 [84], est un modèle de potentiel à cinq sites définis de la façon suivante. La molécule d'eau dans ce modèle est construite, comme tous les modèles TIPnP, à partir des données expérimentales sur  $H_2O$  dans la phase gaz. Les distances O-H et l'angle  $\widehat{HOH}$  sont donc les mêmes que dans le modèle TIP4P. Dans ce modèle les charges négatives L sont placées de manière symétrique dans la direction des paires libres avec un angle  $\theta_{LOL}$  de  $109,47^\circ$ . La charge placée sur chaque Hydrogène est de  $+0,241 e$  et une charge de même valeur mais de signe opposé est placée sur chaque site électrostatique. Comme pour le modèle TIP4P les interactions de dispersion répulsion sont décrites par une interaction de type Lennard-Jones agissant uniquement entre les oxygènes. Le tableau 5.21 résume les principaux paramètres du modèle TIP5P. La formule 5.49 donne l'énergie potentielle entre deux molécule d'eau.

	$q_H$ (e)	$\sigma_O$ ( $a_0$ )	$\epsilon_O$ (Hartree)	$r_{OH}$ (Å)	$\theta_{HOH}$ (deg)	$r_{OL}$ (Å)	$\theta_{LOL}$ (deg)
TIP5P	0,241	5,8959	0,0002544	0,9572	104,52	0,70	109,47

TABLE 5.21 – Modèle TIP5P [84]

$$V_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = \sum_{kl} \frac{q_k q_l}{r_{kl}} + 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\sigma_0}{r_{\text{OO}}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_0}{r_{\text{OO}}} \right)^6 \right] \quad (5.49)$$



Voir la figure 1 de l'article : Mahoney et Jorgensen (2000) [84]

FIGURE 5.58 – Géométrie du modèle TIP5P pour  $\text{H}_2\text{O}$  [84]

Les formules du “fit 9 avec *cut-off*” ont été utilisées pour décrire l’interaction entre  $\text{Cl}_2$  et les molécules d’eau décrites par le modèle TIP5P. Pour les parties électrostatique et induction les sommes sur les charges de la molécules d’eau passe d’une somme sur trois charges à une somme sur quatre charges. Les formules des parties dispersion et répulsion restent quant à elles identiques aux dernières versions utilisées avec le modèle TIP4P. Les paramètres de la surface d’énergie potentielle totale ont été ajustés sur les courbes CCSD(T) de la même manière que précédemment. Un premier test (non représenté ici) nous a permis de constater que sans l’utilisation d’un *cut-off* sur l’électrostatique et l’induction nous avons, cette fois-ci encore, d’importants artefacts à très courte distance sur les surfaces de potentiel 4 et 7. Néanmoins sur ces surfaces les artefacts sont séparés des minima par une barrière d’énergie dont la plus basse se situe à  $500 \text{ cm}^{-1}$  environ. Après plusieurs essais les distances de *cut-off* ont été fixées à  $2,38 \text{ \AA}$  pour l’interaction Cl-H et à  $2,22 \text{ \AA}$  pour l’interaction Cl-L. Ces *cut-off* permettent à nouveau de supprimer les artefacts

et on peut noter que pour la surface 7 la distance où l'on commence à appliquer les *cut-off* correspond aux minima locaux de la surface.

Si on s'intéresse à la décomposition de l'énergie potentielle (figure 5.59) on peut constater que la dispersion n'est pas assez attractive pour les géométries 1b et 1c. De même la partie répulsion est faible en comparaison des valeurs SAPT pour les géométries correspondantes. Une fois encore l'électrostatique n'est pas assez attractive pour la géométrie 1a et pour la géométrie 1c qui a un comportement très différent de la géométrie 1b dans ce cas. En effet, on constate que cette contribution est répulsive. L'induction calculée avec cette surface de potentiel est quant à elle assez faible comparée aux valeurs *ab initio* dans le cas de la géométrie 1a. L'utilisation du potentiel TIP5P au lieu de TIP4P pour l'eau ne semble pas apporter d'amélioration dans la décomposition de l'énergie potentielle.

Lorsque l'on regarde les courbes d'énergie potentielle totale (figure 5.60), nous pouvons voir que pour la géométrie 1a l'énergie potentielle n'est pas suffisamment attractive pour les valeurs de  $R_{Cl_2}$  les plus courtes. Pour cette même géométrie on peut noter que pour les grandes distances entre les deux atomes de chlore si la profondeur du puits est correcte on a un décalage de la position de celui-ci. Par rapport à la précédente version de la surface de potentiel utilisant le modèle TIP4P nous n'avons donc pas d'améliorations significatives pour cette géométrie. Pour la géométrie 1b on s'aperçoit que l'énergie potentielle est trop attractive alors que pour la géométrie 1c elle est un peu trop répulsive. De plus pour ces deux types d'orientation on peut constater que nous avons un décalage de la position des différents puits en fonction de la distance entre les chlores. Cette différence entre les courbes 1b et 1c avait déjà été observée dans la décomposition de l'énergie potentielle pour l'interaction électrostatique. Pour expliquer ce phénomène on peut remarquer que dans l'orientation correspondant à la géométrie 1a l'interaction entre la(les) charge(s) partielle(s) négative(s) sur l'oxygène et le quadripôle de  $Cl_2$  est attractive et l'interaction avec la "charge positive" sur les hydrogène est répulsive. Pour les orientations

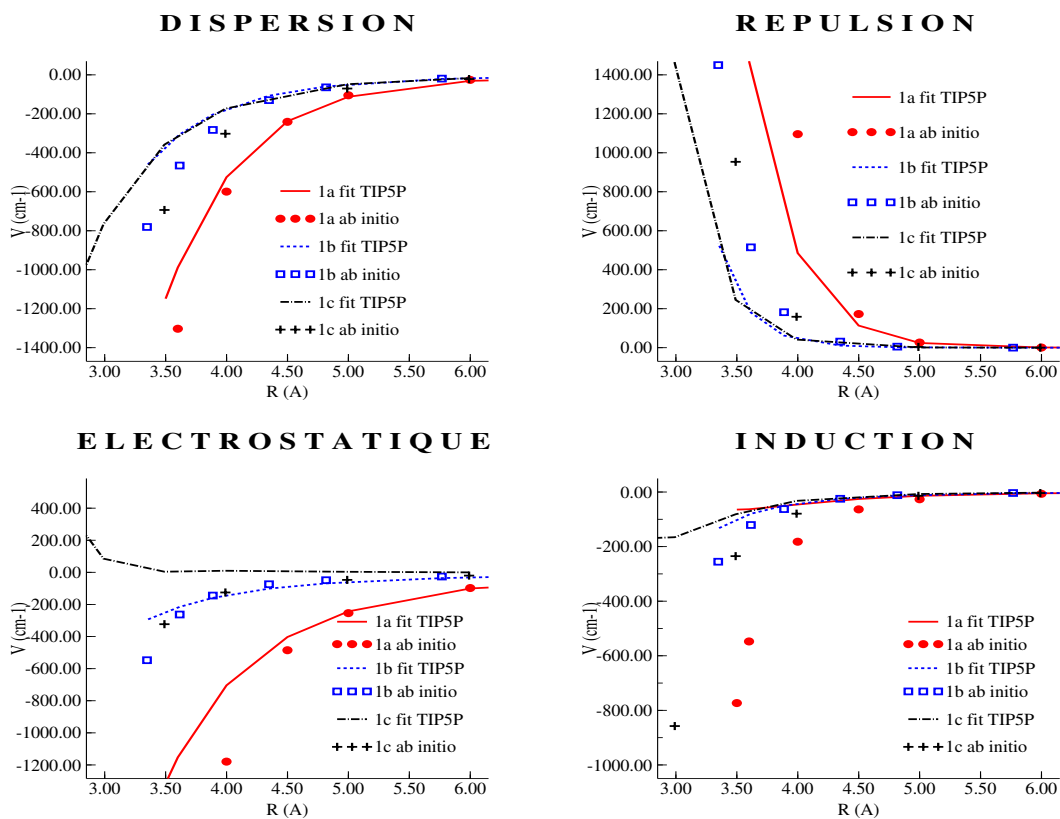


FIGURE 5.59 – “Fit TIP5P”, décomposition de l'énergie potentielle

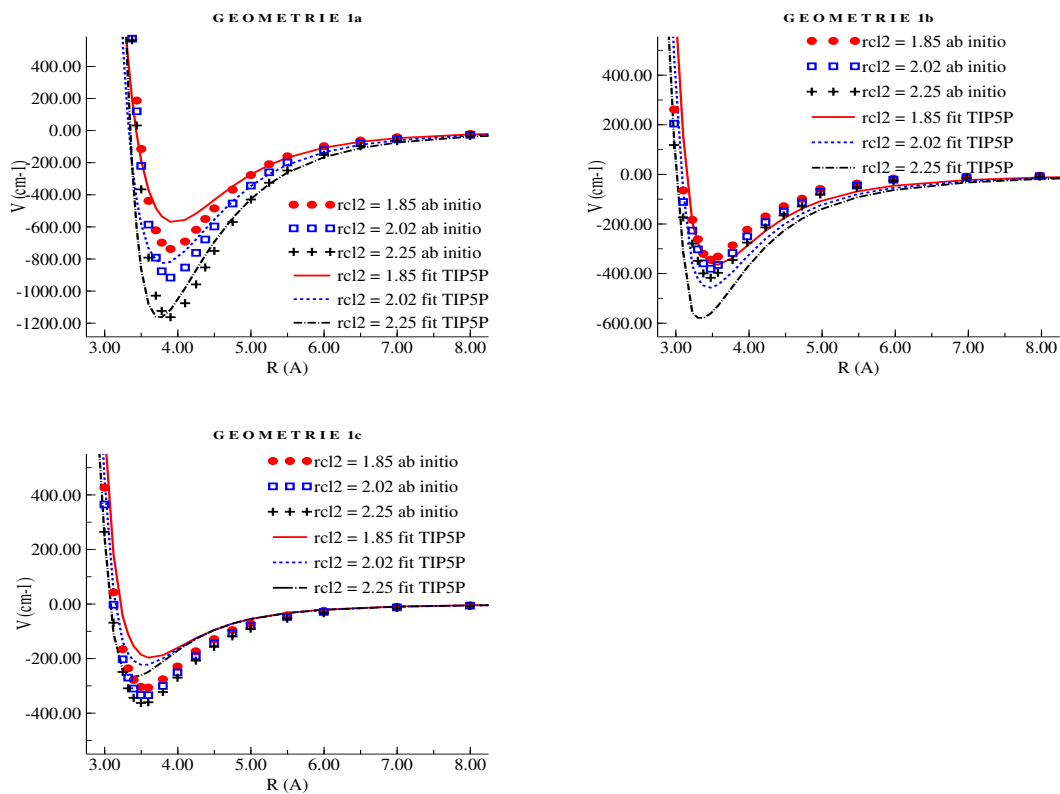


FIGURE 5.60 – “Fit TIP5P”, courbes totales

correspondant aux géométries 1b et 1c c'est l'interaction avec l'hydrogène "positif" qui est favorisée ; l'interaction avec une charge négative dans cette orientation est répulsive. Dans le cas du potentiel TIP5P dans la géométrie 1b les charges négatives de la molécule d'eau sont plus loin de  $\text{Cl}_2$  que dans le cas de l'utilisation du potentiel TIP4P. Dans le cas de la géométrie 1c les deux sites L du modèle TIP5P s'éloignent moins de  $\text{Cl}_2$  que dans le cas de la géométrie 1b. Il reste donc une contribution répulsive dans le calcul de l'interaction électrostatique avec ce modèle pour cette orientation relative des deux molécules.

Intéressons nous maintenant aux énergies des agrégats (tableau 5.22). En observant ces valeurs on peut constater que les énergies sont plus attractives que pour le "fit total 9 avec cut-off". Lorsque l'on fait une comparaison avec les valeurs ab initio on peut voir que ces énergies sont indifféremment soit surestimées soit sous-estimées. De plus, pour certaines géométries l'énergie obtenue est particulièrement mauvaise. Comme la géométrie 3c par exemple où l'on a une énergie de  $-2034 \text{ cm}^{-1}$  au lieu des  $-518 \text{ cm}^{-1}$  correspondant aux calculs ab initio. Nous retrouvons le même type de résultat pour les énergies des 25 points supplémentaires (tableau 5.23). L'écart type entre les énergies calculées avec notre surface d'énergie potentielle et l'ensemble des données auquel nous avons accès est de  $532 \text{ cm}^{-1}$ . Si l'on retire les points situés dans le mur répulsif cette valeur n'est plus que de  $124 \text{ cm}^{-1}$ . Les valeurs que l'on obtient pour les courbes correspondant aux géométries 1a, 1b et 1c sont très semblables ( $534 \text{ cm}^{-1}$  et  $84 \text{ cm}^{-1}$  pour chaque cas respectivement). Si les valeurs totales sont meilleures que celles pour la surface de potentiel "fit total 9 avec cut-off", elles sont un peu moins bonnes lorsque l'on enlève les points qui sont situés très haut dans le mur répulsif. Néanmoins il faut faire très attention en lisant ces valeurs car si on regarde bien les courbes 5.53 et 5.60 on se rend compte que pour la géométrie 1a la partie la plus importante de l'erreur vient des points situés entre 3,5 et 3,8 Å pour le "fit TIP5P" alors que pour le "fit total 9 avec cut-off" elle vient des points situés entre 3,5 et 4,5 Å. Pour les géométries 1b et 1c l'erreur la plus importante vient du fond du puits

Géométrie	ab initio	"Fit TIP5P"
1a	-912,00	-768,39
1b	-379,00	-481,86
1c	-334,00	-285,70
2a	-1605,35	-1160,52
2b	-1762,74	-1559,85
2c	-1220,63	-1381,18
3a	-1210,14	-999,01
3b	-2070,52	-1440,49
3c	-517,63	-2034,47
3d	-2322,34	-1796,21
4a	-1038,76	-1402,30
4b	-2567,17	-1595,12
4c	-2927,41	-1928,74
5a	-1343,04	-1486,57
5b	-1423,48	-2266,72
5c	-1514,42	-2829,03

 TABLE 5.22 – Énergie d'interaction  $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  pour les agrégats (énergies en  $\text{cm}^{-1}$ )

Point n°	ab initio	"Fit TIP5P"	Point n°	ab initio	"Fit TIP5P"
1	1777,20	1914,92	14	281,03	-451,06
2	3201,30	2028,33	15	420,83	0,95
3	1610,40	1422,20	16	1193,29	1486,59
4	3692,82	3444,07	17	-61,70	-822,46
5	-368,11	-658,29	18	700,37	-294,45
6	3807,28	3282,93	19	-770,25	-823,63
7	-7,97	18,93	20	-355,18	-673,30
8	243,78	88,87	21	-751,09	-750,67
9	6407,51	7090,38	22	-209,68	-588,88
10	-131,96	-450,26	23	-24,43	-562,28
11	1116,42	1034,09	24	-119,94	-585,17
12	448,69	471,56	25	121,96	-557,01
13	346,64	7,38			

 TABLE 5.23 – Points supplémentaires (énergies en  $\text{cm}^{-1}$ )

des courbes correspondant aux géométries proches de 1b dans le cas du “fit TIP5P” alors qu’elle provenait plutôt des courbes 1c dans le cas du “fit 9 avec le cut-off”.

Les surfaces de potentiel correspondantes sont représentées dans l’annexe 11.18. Pour la surface 1 nous pouvons trouver deux minima à  $(2,762 \text{ \AA}, 15^\circ)$  et  $(2,762 \text{ \AA}, 83^\circ)$  correspondant à des puits d’énergie potentielle de  $-827 \text{ cm}^{-1}$  et séparés par une barrière d’environ  $25 \text{ cm}^{-1}$  par rapport au fond du puits. En comparaison le “fit total 9 avec cut-off” ne donnait qu’un seul minimum très plat dans cette zone (pour une même distance  $R_{ClO}$  l’énergie potentielle ne varie que d’une trentaine de  $\text{cm}^{-1}$  entre le minimum placé à  $49^\circ$  et les angles  $0^\circ$  et  $98^\circ$ ). La présence des deux sites L permet donc bien d’obtenir le double minimum décrit par Davey et al. [111] due à la symétrie du système. Cette surface donne des minima pour des distances un peu plus proches de la géométrie d’équilibre 1a que la meilleure version de la surface de potentiel utilisant le modèle TIP4P pour l’eau. Pour la surface 4 le minimum se trouve à  $2,76 \text{ \AA}$  et  $337^\circ$  et a une énergie de  $-835 \text{ cm}^{-1}$ . Si nous avons une amélioration sur la distance et l’énergie par rapport au “fit total 9 avec cut-off” l’angle obtenu est plus éloigné que précédemment de la géométrie d’équilibre 1a. Pour la surface 7 la position des minima est légèrement meilleure pour la géométrie 1b ( $70^\circ$  et  $2,53 \text{ \AA}$  contre  $65^\circ$  et  $2,7 \text{ \AA}$  pour le “fit total 9 avec cut-off” et  $84^\circ$  et  $2,6 \text{ \AA}$  pour la géométrie 1b) et ne change pratiquement pas pour la géométrie 1c ( $298^\circ$  et  $2,71 \text{ \AA}$  contre  $297^\circ$  et  $2,7 \text{ \AA}$ ). Néanmoins l’énergie reste trop attractive par rapport aux minima ab initio.

En conclusion nous pouvons constater que si l’utilisation du potentiel TIP5P apporte une amélioration pour la partie de la surface de potentiel relativement proche de la géométrie ab initio 1a, il n’y a pas d’amélioration voir une dégradation des résultats pour le reste de la surface de potentiel.



### 5.2.4.2 Le potentiel NE6

Ce modèle, décrit par Nada et Eerden en 2003 [85], est un modèle d'eau rigide à 6 sites. Comme dans le modèle TIP5P il y a une charge sur chaque atome d'hydrogène et sur les paires libres (site L de la figure 5.61). A ces quatre charges un cinquième site électrostatique placé sur la bissectrice de l'angle  $\widehat{\text{HOH}}$ , comme dans le modèle TIP4P, est ajouté. A la différence des modèles TIP4P et TIP5P les interactions de dispersion et de répulsion ne sont pas uniquement entre les atomes d'oxygène mais elles incluent aussi les Hydrogènes.

$$V_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = \sum_{k,l=\text{H,L,M}} \frac{q_k q_l}{r_{kl}} + 4 \sum_{k,l=\text{O,H}} \varepsilon_{kl} \left[ \left( \frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{kl}}{r_{kl}} \right)^6 \right]$$

$$\varepsilon_{\text{OH}} = (\varepsilon_{\text{OO}} \varepsilon_{\text{HH}})^{-1/2}$$

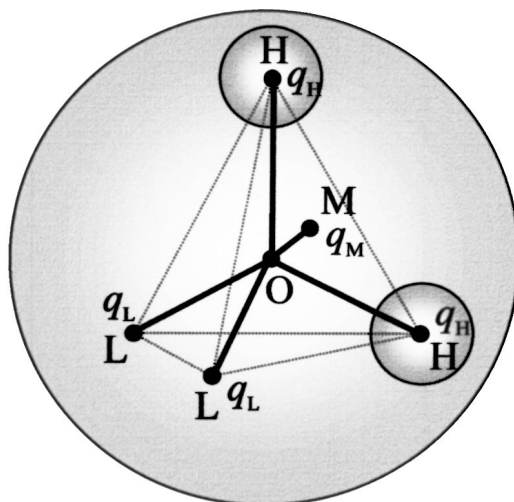
$$\sigma_{\text{OH}} = (\sigma_{\text{OO}} + \sigma_{\text{HH}}) / 2$$

Paramètres géométriques	NE6
$r_{\text{OH}}$ (Å)	0,980
$r_{\text{OM}}$ (Å)	0,230
$r_{\text{OL}}$ (Å)	0,8892
$\theta_{\text{HOH}}$ (deg)	108,00
$\theta_{\text{LOL}}$ (deg)	111,00

Paramètres de la surface d'énergie potentielle	NE6
$\varepsilon_{\text{OO}}/k_B$ (K)	85,9766
$\varepsilon_{\text{HH}}/k_B$ (K)	13,8817
$\sigma_{\text{OO}}$ (Å)	3,115
$\sigma_{\text{HH}}$ (Å)	0,673
$q_{\text{H}}$ (e)	0,477
$q_{\text{M}}$ (e)	-0,866
$q_{\text{L}}$ (e)	-0,044

TABLE 5.24 – Modèle NE6 [85]

Pour l'ajustement des paramètres de la surface d'énergie potentielle nous avons utilisé les formules suivantes. La partie dispersion de l'interaction  $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  utilise à nouveaux la même formule que précédemment. Néanmoins cette fois-ci nous avons remplacé l'interac-



Voir la figure 4 de l'article : Nada et van der Eerden (2003) [85]

FIGURE 5.61 – Modèle NE6 pour  $H_2O$  [85]

tion des atomes de chlore avec le centre de masse de la molécule d'eau par une interaction avec tous les atomes de la molécules d'eau. La formule adoptée pour la répulsion reste la même. Pour l'électrostatique et l'induction la sommation sur les charges de l'eau se fait sur les cinq charges de la molécule d'eau. Contrairement aux fois précédentes nous avons inclus directement le *cut-off* lors du paramétrage car nos premier tests sans *cut-off* conduisaient à des énergies potentielles très attractives pour les géométries proche de 1b et 1c. Les valeurs du *cut-off* qui ont été choisies sont les suivantes :

Interaction sites-sites	<i>Cut-off</i> (Å)
Cl - H	2,49
Cl - M	3,02
Cl - L	2,52

Si nous regardons la décomposition de l'énergie potentielle sur la figure 5.62 nous pouvons voir que pour les trois types de géométrie la dispersion n'est pas suffisamment attractive et la répulsion n'est pas assez répulsive. On peut également voir que pour l'électrostatique nous avons plusieurs cas de figure. Pour l'orientation 1a la courbe d'énergie

potentielle n'est pas assez attractive pour les distances entre les centres de masse les plus courtes alors que cette partie de la surface de potentiel devient trop attractive pour des distances supérieures à 4,5 Å environ. Pour les géométries 1b et 1c la contribution électrostatique n'est pas suffisamment attractive quelle que soit la distance. Elle est même répulsive pour une gamme importante de distances. Enfin, l'induction n'est pas suffisamment attractive.

Les courbes représentant l'énergie potentielle totale (figure 5.63) nous montre que pour la géométrie 1a, contrairement au cas précédent avec le potentiel TIP5P, la surface de potentiel n'est pas suffisamment attractive pour les grandes distances entre les deux atomes de chlore alors que, pour les distances plus courtes, elle reproduit plutôt bien les calculs *ab initio*. Pour les géométries 1b et 1c les courbes d'énergie potentielle obtenues ne sont pas assez attractives. De plus le *cut-off* commence à agir pour des distances vraiment très près des minima des différentes courbes. Nous pouvons même voir que pour les courbes correspondant aux plus grandes valeurs de la distance  $R_{\text{Cl}_2}$  de la géométrie 1c le *cut-off* est appliqué avant d'atteindre le fond du puits d'énergie potentielle. Comme les *cut-off* sont appliqués très tôt, on peut voir apparaître des bosses dans le mur répulsif pour ces deux géométries. Comme dans le cas de l'utilisation du potentiel TIP5P, la surface d'énergie potentielle obtenue en utilisant le modèle NE6 pour représenter les molécules d'eau donne des énergies plus attractives pour les agrégats (tableau 5.25). A nouveau, certains agrégats, dont l'énergie était sous-estimée en utilisant le potentiel TIP4P pour l'eau, voient leur énergie surestimée avec cette nouvelle surface de potentiel. Mais, contrairement au cas précédent, la différence d'énergie entre l'*ab initio* et l'énergie potentielle calculée est moins extrême pour les agrégats dont l'énergie est surestimée. Dans le cas des points supplémentaires (tableau 5.26) nous pouvons constater que la surface de potentiel est globalement plus attractive. En particulier pour les points appartenant au mur répulsif où certains points voient leur énergie diminuer presque de moitié entre le "*fit total 9 avec cut-off*" et

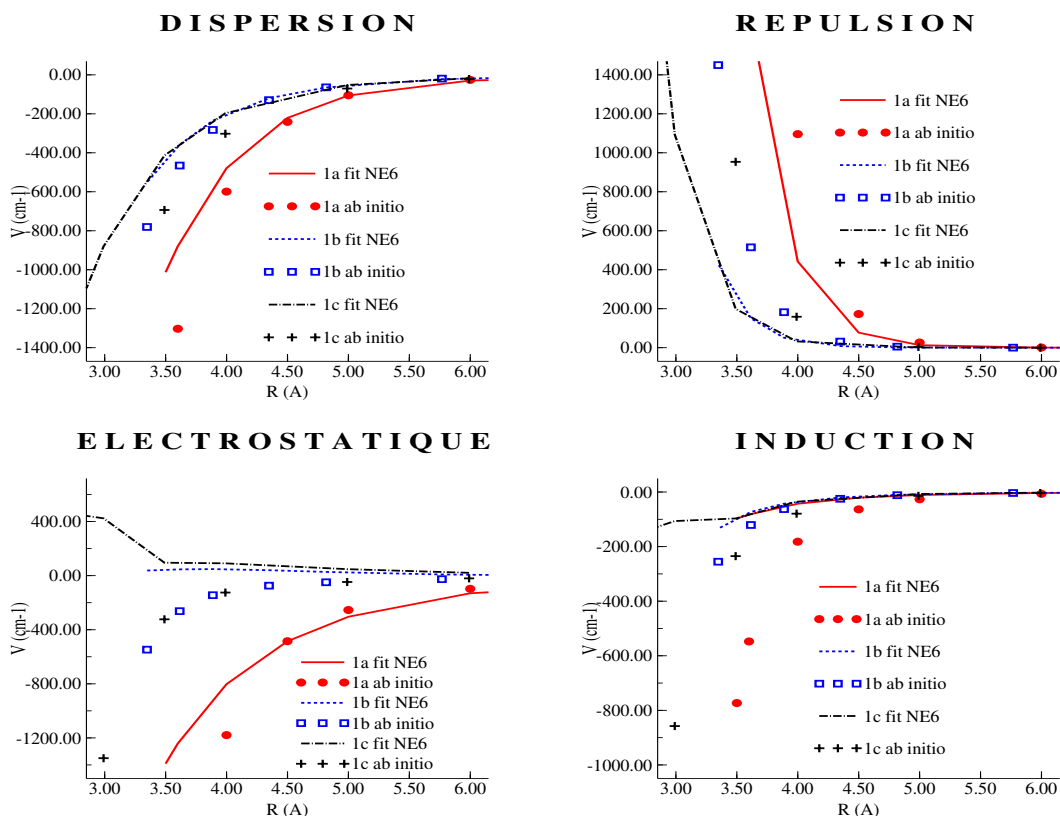


FIGURE 5.62 – “Fit NE6”, décomposition de l'énergie potentielle

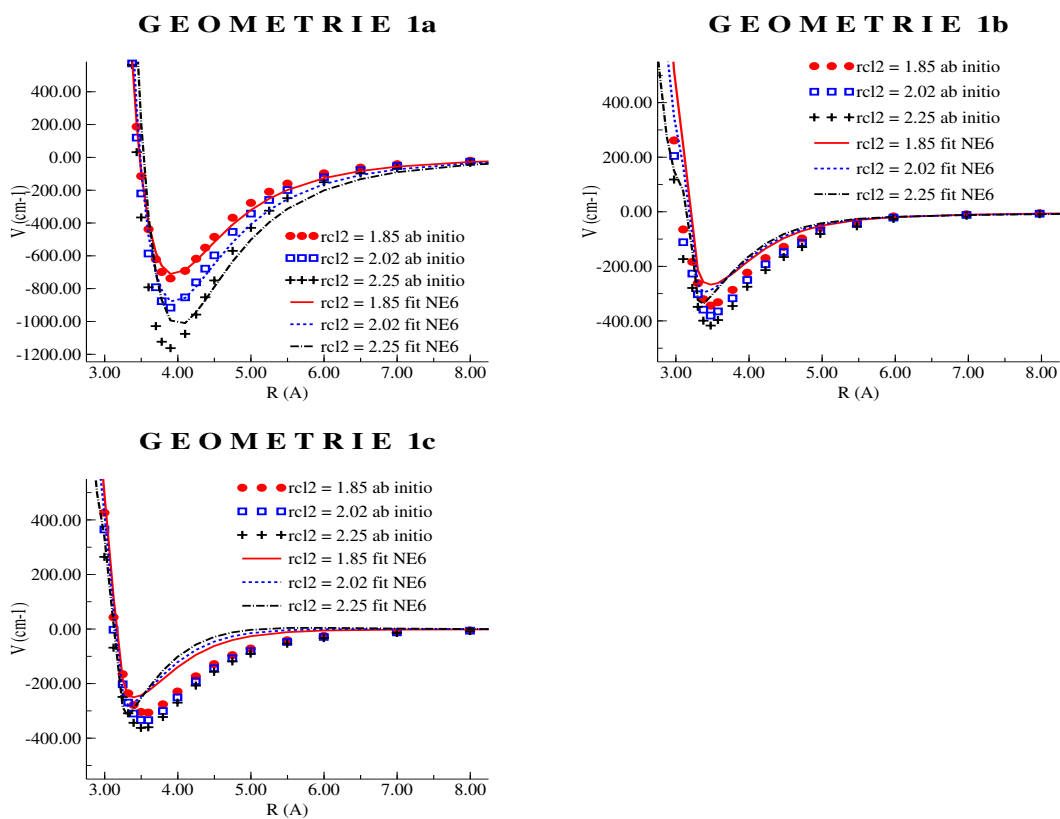


FIGURE 5.63 – “Fit NE6”, courbes totales

le “*fit* NE6” (comme les points 1, 9 et 16 par exemple). Pour les points les plus bas en énergie (17 à 25) il y a assez peu de différences entre les deux versions de la surface de potentiel.

Regardons l'écart type entre les résultats obtenus avec cette surface de potentiel et les calculs *ab initio* pour l'ensemble des points correspondant aux géométries 1a, 1b et 1c (annexe 13). Cet écart type est de  $345 \text{ cm}^{-1}$ . Mais si on exclut les points situés dans le mur répulsif il n'est plus que de  $72 \text{ cm}^{-1}$ . Cette dernière valeur est très proche de celle obtenue pour le “*fit* total 9 avec *cut-off*” ( $73 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour les trois orientations principales ce nouveau paramétrage semble donner de meilleurs résultats. Néanmoins, si on regarde l'écart type pour les points supplémentaires, la tendance est inversée. Pour ces points c'est le “*fit* total 9 avec *cut-off*” qui donne de bien meilleurs résultats ( $745 \text{ cm}^{-1}$  pour le “*fit* NE6” contre  $347 \text{ cm}^{-1}$  pour le “*fit* total 9 avec le *cut-off*”). Si on prend en compte lors du calcul de l'écart type l'ensemble des points calculés de façon *ab initio* et que l'on retire ceux situés dans le mur répulsif, nous obtenons un écart type total de  $231 \text{ cm}^{-1}$  pour le “*fit* NE6” contre  $125 \text{ cm}^{-1}$  pour le “*fit* total 9 avec *cut-off*”. Nous pouvons faire les mêmes constats avec les valeurs efficaces. L'étude de ces calculs d'erreur confirme ce que nous avons pu déjà constater sur les courbes, le “*fit* NE6” ne permet pas d'amélioration notable. Comme pour la paramétrisation de la surface de potentiel utilisant le potentiel TIP5P pour décrire les molécules d'eau, cette surface de potentiel donne lieu à deux minima sur la surface 1. Ces minima sont situés à une distance un peu trop grande par rapport à la valeur *ab initio* ( $2,936 \text{ \AA}$ ), comme pour le “*fit* total 9 avec *cut-off*”, mais les angles sont plus proches de la valeur *ab initio* ( $7,5^\circ$  et  $90^\circ$ ). Pour la surface 4 le minimum obtenu est très proche de celui de la même surface correspondant au “*fit* total 9 avec *cut-off*” ( $2,88 \text{ \AA}$  et  $350^\circ$ ). Pour toutes ces surfaces les minima sont plus bas en énergie d'environ  $200 \text{ cm}^{-1}$  que ceux correspondant au “*fit* total 9 avec *cut-off*”. Pour la surface 7 nous pouvons voir qu'à nouveau les minima ont une géométrie relativement proche de celle obtenue avec le

Géométrie	ab initio	"Fit NE6"
1a	-912,00	-877,92
1b	-379,00	-287,66
1c	-334,00	-222,41
2a	-1605,35	-1158,55
2b	-1762,74	-1711,02
2c	-1220,63	-983,50
3a	-1210,14	-1200,08
3b	-2070,52	-1253,18
3c	-517,63	-534,87
3d	-2322,34	-2040,53
4a	-1038,76	-1492,62
4b	-2567,17	-1459,55
4c	-2927,41	-2346,28
5a	-1343,04	-1242,55
5b	-1423,48	-1527,46
5c	-1514,42	-1283,39

 TABLE 5.25 – Énergie d'interaction  $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  pour les agrégats (énergies en  $\text{cm}^{-1}$ )

Point n°	ab initio	"Fit NE6"	Point n°	ab initio	"Fit NE6"
1	1777,20	935,70	14	281,03	-295,04
2	3201,30	1025,22	15	420,83	214,02
3	1610,40	828,04	16	1193,29	646,20
4	3692,82	2125,72	17	-61,70	-787,43
5	-368,11	-250,76	18	700,37	-346,82
6	3807,28	1934,60	19	-770,25	-866,77
7	-7,97	0,54	20	-355,18	-746,67
8	243,78	139,30	21	-751,09	-825,87
9	6407,51	3504,83	22	-209,68	-684,93
10	-131,96	-129,31	23	-24,43	-552,33
11	1116,42	680,69	24	-119,94	-549,93
12	448,69	341,28	25	121,96	-377,39
13	346,64	188,88			

 TABLE 5.26 – Points supplémentaires (énergies en  $\text{cm}^{-1}$ )

“fit total 9 avec *cut-off*” (2,76 Å et 64° pour le minimum le plus proche de la géométrie 1b et 2,82 Å et 299° pour le minimum le plus proche de la géométrie 1c). Les énergies correspondant à ces minima (-708 et -825  $\text{cm}^{-1}$  respectivement) sont beaucoup beaucoup plus basses que celles obtenues avec les dernières versions de la surface de potentiel qui étaient déjà trop basses par rapport aux calculs ab initio. Encore une fois, l'utilisation d'un autre modèle pour décrire les molécules d'eau ne semble pas apporter de modification significative dans la décomposition de l'énergie potentielle du système  $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ .

En conclusion, comme pour la surface de potentiel précédente où nous avons testé le modèle TIP5P pour l'eau, l'utilisation du modèle NE6 donne une légère amélioration des résultats pour l'ensemble des géométries relativement proches de la géométrie ab initio 1a. Néanmoins le reste de la surface de potentiel se retrouve moins bien décrit que pour le “fit total 9 avec *cut-off*”. L'étude de ces deux surfaces d'énergie potentielle montre que l'augmentation du coût de calcul afin de mieux décrire les molécules d'eau n'est pas forcément avantageux pour obtenir les meilleurs compromis sur l'ensemble de la surface de potentiel.

### 5.3 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons construit l'interaction  $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  afin de modéliser l'interaction  $\text{Cl}_2$ -glace. Pour cela nous avons procédé en plusieurs étapes.

1) Dans un premier temps, nous avons construit une surface de potentiel semi-empirique en nous inspirant de celle qui avait été utilisée pour l'interaction HCl glace. Nous avons découpé l'énergie en plusieurs contributions : la dispersion, la répulsion et l'électrostatique. Très vite, nous avons choisi d'ajouter l'induction. En effet, celle-ci n'est pas négligeable pour ce système car la molécule de  $\text{Cl}_2$  est plutôt polarisable.

Afin de valider notre surface de potentiel nous avons entrepris de la comparer avec

des calculs ab initio réalisés par M. I. Bernal Uruchurtu et R. Hernández Lamonedá de l'UAEM de Cuernavaca au Mexique ([113] et communication interne) sur le dimère  $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  ainsi que sur des petits agrégats d'eau  $(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1, \dots, 5$  avec une molécule de  $\text{Cl}_2$ .

La première surface de potentiel que nous avons développée comportait de nombreux défauts tel qu'un décalage important de la position des fonds des puits d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée interne de  $\text{Cl}_2$ . De plus, les différentes composantes ne sont pas suffisamment attractives pour des distances inférieures à 5 Å. Les énergies des agrégats et des points supplémentaires ne sont, pour certaines géométries, pas trop mauvaises, alors que pour d'autres géométries notre surface de potentiel échoue complètement à reproduire l'énergie ab initio. Les coupes de la surface de potentiel nous servant à la tester comportent des artefacts importants à très courte distance, ces artefacts provenant de l'électrostatique et de l'induction. Ceci s'explique facilement car la décomposition de l'énergie électrostatique et du champ électrique dans le calcul de l'induction en termes multipolaires n'est plus valide pour des distances aussi courtes.

2) Afin de résoudre l'ensemble de ces problèmes et d'améliorer encore la surface de potentiel nous avons décidé de procéder à la paramétrisation de la surface de potentiel sur les surfaces ab initio et d'abandonner une partie des paramètres empiriques. Pour cela nous avons ajouté des fonctions d'amortissement sur la répulsion, l'électrostatique et l'induction.

L'ajustement des paramètres s'est fait en plusieurs étapes. Dans un premier temps ne disposant que des données ab initio pour la géométrie 1a, nous avons ajusté notre surface d'énergie potentielle sur ces données. Le paramétrage s'est fait de deux manières :

- composante par composante en se basant sur la décomposition SAPT, procédure que nous appellerons “*fit* SAPT” par commodité.
- toutes les contributions en même temps en utilisant les données CCSD(T), que nous



appellerons “*fit total*”.

Ces essais donnant des résultats catastrophiques pour les géométries proches de 1b et 1c, nous avons ajouté les points ab initio correspondant successivement aux géométries 1b et 1c. L'étude de ces deux versions de la surface de potentiel nous a montré que développer notre surface de potentiel en nous basant uniquement sur une connaissance de la surface de potentiel limitée au voisinage des minima locaux de la surface n'est pas suffisant. Pour avoir une idée de la forme du reste de la surface de potentiel et inclure ces données dans notre surface de potentiel nous avons ajouté un certain nombre de points pouvant représenter un maximum de configurations possibles.

Le “*fit total 9*” semble donner de meilleurs résultats en ce qui concerne les zones de la surface de potentiel proches des points ab initio auxquels nous avons accès. Toutefois, pour les agrégats, les énergies sont presque systématiquement surestimées (excepté l'agrégat 4a) et si on regarde les points supplémentaires, on peut constater qu'il n'y a pas vraiment d'amélioration. Néanmoins, l'exploration des surfaces de potentiel du dimère nous montre qu'il subsiste un certain nombre d'artefacts à très courte distance qui peuvent poser problème pour la dynamique.

3) Nous avons décidé que la solution la plus simple consistait à ajouter un *cut-off*. L'étude des différentes surfaces de potentiel nous a appris que les artefacts étaient principalement dus à une contribution d'induction et une contribution électrostatique beaucoup trop fortes lorsque les atomes des deux molécules se rapprochaient trop. C'est pourquoi nous avons ajouté une fonction de coupure sur l'électrostatique et l'induction. Le *cut-off* ne semble qu'agir “dans le mur répulsif” pour les géométries 1a, 1b et 1c. Néanmoins, si la position des minima semble bonne, on peut constater que la surface de potentiel n'est pas suffisamment attractive et que l'électrostatique et l'induction ont un mauvais comportement à courte distance. Dans le cas des surfaces (annexe 11.15), l'ajout du *cut-off* semble enlever tous les artefacts observés précédemment. C'est cette version de la surface

de potentiel qui sera utilisée dans la partie 7 pour la dynamique.

4) Pour le développement de la surface de potentiel, nous avons utilisé le modèle TIP4P pour décrire les molécules d'eau. Afin de déterminer si nous pouvions améliorer la surface d'énergie potentielle en changeant de modèle pour l'eau nous avons utilisé les modèles TIP5P [84] (appartenant à la même famille que le TIP4P) et NE6 [85] (paramétré pour des simulations de la glace à une température proche de celle du point de fusion). L'utilisation du modèle TIP5P ou du modèle NE6 pour l'eau donne une légère amélioration des résultats pour l'ensemble des géométries relativement proches de la géométrie *ab initio* 1a. Néanmoins le reste de la surface de potentiel se trouve moins bien décrite que pour le "*fit total 9 avec cut-off*". L'étude de ces deux surfaces d'énergie potentielle montre que l'augmentation du coût de calcul afin de mieux décrire les molécules d'eau n'est pas forcément avantageux. Le modèle TIP4P sera conservé pour la dynamique car il assure un bon compromis entre temps de calcul et précision. De plus, le but de la simulation n'est pas de vérifier la fusion des couches de glace.

## Chapitre 6

# Surface d'énergie potentielle pour l'état excité

Pour étudier des processus tel que la photodissociation de  $\text{Cl}_2$  adsorbée sur la glace nous avons besoin de définir la surface de potentiel pour l'état excité. Comme précédemment nous avons construit cette surface d'énergie potentielle en la découpant en plusieurs contributions. Dans notre cas nous avons considéré que, en première approximation, seul  $\text{Cl}_2$  est excitée et qu'un seul état excité est impliqué. Par conséquent seules les énergies internes de  $\text{Cl}_2$  et d'interaction entre  $\text{Cl}_2$  et la glace doivent être modifiées. Si la modification de l'énergie potentielle interne de  $\text{Cl}_2$  est aisée ce n'est pas le cas pour l'interaction  $\text{Cl}_2$  glace.

À la différence de l'état fondamental, qui ne devrait être utilisé dans les simulations que pour des géométries correspondant à l'état initial et donc au fond du puits d'énergie potentielle, l'état excité sera utilisé lors de la dissociation de la molécule de  $\text{Cl}_2$ . Nous devons donc déterminer comment nous allons considérer le système tout au long du processus de dissociation. Quand considère-t-on que  $\text{Cl}_2$  est moléculaire ? Formé de deux atomes distincts et "indépendants" ? Que fait-on pour la zone de transition entre les deux états ? Ou

au contraire peut-on décrire la molécule avec un seul modèle d'énergie potentielle lors des calculs mêmes quand celle-ci est totalement dissociée ?

Lors de l'absorption du photon par  $\text{Cl}_2$  la molécule est directement promue dans l'état excité en gardant la même géométrie que dans l'état fondamental. Le début de la simulation dans l'état excité utilisera donc la géométrie obtenue avec la surface de potentiel pour la molécule de  $\text{Cl}_2$  dans l'état fondamental.

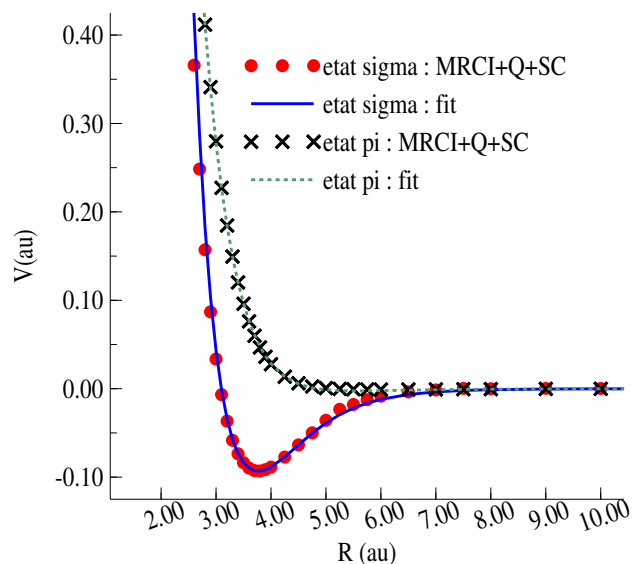
## 6.1 Énergie potentielle interne de $\text{Cl}_2$

Pour l'énergie potentielle interne de la molécule de  $\text{Cl}_2$  nous avons procédé de la même manière que pour le potentiel fondamental. L'énergie a été calculée en fonction de la distance entre les deux atomes de chlore au niveau MRCI avec le même type de correction et interpolée par la fonction de Rydberg-London (figure 6.1). Comme pour l'état fondamental  $R_{\text{Cl}_2}$  doit être en Å et le  $V_{\text{Cl}_2}^{\text{ex}}$  obtenu est en  $\text{cm}^{-1}$ . L'état que nous avons choisi de considérer en premier est l'état purement dissociatif  $\text{C}^1\Pi_{1u}$  qui est le premier état pour lequel la transition est permise.

$$V_{\text{Cl}_2}^{\text{ex}} = a^{\text{int}^{\text{ex}}} \exp(-b^{\text{int}^{\text{ex}}} R_{\text{Cl}_2})(1 - c^{\text{int}^{\text{ex}}} R_{\text{Cl}_2}) - \frac{C_6^{\text{int}^{\text{ex}}}}{R_{\text{Cl}_2}^6 + \frac{d^{\text{int}^{\text{ex}}}}{R_{\text{Cl}_2}^6}} \quad (6.1)$$

	État $\text{C}^1\Pi_{1u}$
$a^{\text{int}^{\text{ex}}}$	$1,39057 \cdot 10^7$
$b^{\text{int}^{\text{ex}}}$	4,24212
$c^{\text{int}^{\text{ex}}}$	-3,38496
$d^{\text{int}^{\text{ex}}}$	726826,0
$C_6^{\text{int}^{\text{ex}}}$	5,4803

TABLE 6.1 – Paramètres de la fonction de Rydberg-London (unités basées sur les  $\text{cm}^{-1}$  et les Å)


 FIGURE 6.1 – Interpolation de l'énergie potentielle interne de  $\text{Cl}_2$ 

Pour l'état excité on peut trouver dans la littérature des valeurs expérimentales et théoriques pour la transition verticale de  $X^1\Sigma_g^+$  vers  $C^1\Pi_{1u}$  (tableau 6.2). Nous pouvons calculer cette transition pour la distance  $R = l_0$ , le minimum de la courbe d'énergie potentielle pour l'état fondamental. Pour l'énergie MRCI+Q+SC de l'état fondamental cette distance est de  $l_0 = 3,8$  ua, soit  $2,0109 \text{ \AA}$ .

$$T = V_{\text{Cl}_2}^{\text{ex}}(l_0) - V_{\text{Cl}_2}^f(l_0) + v_{v=0}$$

Où  $V_{\text{Cl}_2}^{\text{ex}}$  et  $V_{\text{Cl}_2}^f$  sont respectivement les énergies des niveaux électroniques excité et fondamental pour  $R = l_0$  et  $v_{v=0}$  est le niveau d'énergie de l'état vibrationnel  $v = 0$  de l'état fondamental.

	T (cm <sup>-1</sup> )	
Théorique	30853 <sup>a</sup>	<sup>a</sup> Kokh et al. [101]
Expérimental	30726 <sup>b</sup>	<sup>b</sup> Coxon [206]
	30562 <sup>c</sup>	<sup>c</sup> Bayliss [93, 100, 207]
Notre travail	30383 <sup>d</sup>	<sup>d</sup> Calcul MRCI+Q+SC
	30570 <sup>e</sup>	<sup>e</sup> Surface de potentiel interpolée

TABLE 6.2 – Énergie d'excitation verticale  $C^1\Pi_{1u} \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  pour l'isotope  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ .

A l'aide des résultats calculés au chapitre 4.2 nous pouvons donc calculer la transition T. Les résultats sont notés dans le tableau 6.2. Contrairement aux résultats théoriques de Kokh et al. [101] nos calculs tendent à sous estimer cette énergie.

## 6.2 Surface d'énergie potentielle décrivant l'interaction $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Pour construire la surface de potentiel de l'état excité nous avons choisi de réutiliser le plus possible les formules développées pour l'état fondamental. Les contributions de dispersion et de répulsion étant écrites sous la forme d'une interaction entre les atomes de chlore et la molécule d'eau ces parties devraient pouvoir décrire la molécule lors de sa dissociation. Pour l'électrostatique et l'induction les formules sont développées de façon à considérer  $\text{Cl}_2$  sous forme moléculaire. Dans ces formules, la molécule de  $\text{Cl}_2$  est représentée par les matrices du quadripôle et de polarisabilité. Afin de pouvoir décrire la molécule lors de sa dissociation ces deux grandeurs sont, comme pour le cas fondamental, décrites en fonction de la distance entre les deux atomes de chlore. Dans un premier temps nous nous sommes contentés de remplacer le quadripôle et la polarisabilité par leur version dans l'état excité. Tous les autres paramètres choisis pour cette surface d'énergie potentielle sont ceux issus du "fit total 9" de l'état fondamental. La surface de potentiel obtenue sera comparée aux données CCSD(T) de l'état excité à nouveau calculées par M. I. Bernal

Uruchurtu et R. Hernández Lamonedá dans la partie 6.3.

Comme précédemment, les composantes du quadripôle ont été calculées de façon ab initio au niveau MRCI en fonction de la distance entre les deux atomes de chlore. Les résultats sont montrés dans la figure 6.2. On peut noter que lorsque les deux atomes sont très éloignés, c'est-à-dire quand la molécule est dissociée, la valeur des différentes composantes du quadripôle est égale à deux fois celle d'un atome de chlore isolé. Les différentes composantes ont été interpolées par les formules 6.2 à 6.5. Les paramètres résultant de cette interpolation sont dans le tableau 6.3.

La matrice du quadripôle dans le repère moléculaire s'écrit de la façon suivante :

$$\Theta_{\text{Cl}_2}^{\text{moléculaire}^{\text{ex}}}(R_{\text{Cl}_2}) = \begin{bmatrix} \Theta_{xx}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}}(R_{\text{Cl}_2}) & \Theta_{xy}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}}(R_{\text{Cl}_2}) & \Theta_{xz}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}}(R_{\text{Cl}_2}) \\ \Theta_{yx}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}}(R_{\text{Cl}_2}) & \Theta_{yy}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}}(R_{\text{Cl}_2}) & \Theta_{yz}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}}(R_{\text{Cl}_2}) \\ \Theta_{zx}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}}(R_{\text{Cl}_2}) & \Theta_{zy}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}}(R_{\text{Cl}_2}) & \Theta_{zz}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}}(R_{\text{Cl}_2}) \end{bmatrix}$$

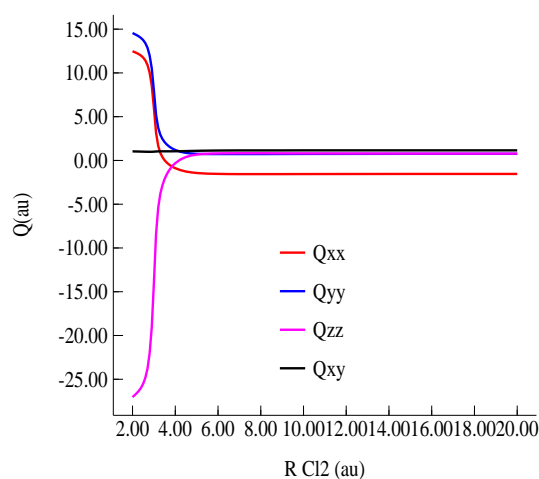


FIGURE 6.2 – Composantes du quadripôle en fonction de  $R_{\text{Cl}_2}$  pour l'état excité.

avec :

$$\Theta_{xz}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}} = \Theta_{yz}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}} = \Theta_{zx}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}} = \Theta_{zy}^{\text{Cl}_2^{\text{ex}}} = 0$$

$$\Theta_{xx}^{Cl_2^{ex}} = c_{11}^{ex} \frac{\exp(-c_{12}^{ex} R_{Cl_2})}{\exp\left(\frac{R_{Cl_2} - c_{13}^{ex}}{c_{14}^{ex}}\right) + 1} + c_{15}^{ex} \exp\left(-c_{16}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{17}^{ex})^2\right) + c_{18}^{ex} \quad (6.2)$$

$$\Theta_{yy}^{Cl_2^{ex}} = c_{21}^{ex} \frac{\exp(-c_{22}^{ex} R_{Cl_2})}{\exp\left(\frac{R_{Cl_2} - c_{23}^{ex}}{c_{24}^{ex}}\right) + 1} + c_{25}^{ex} \exp\left(-c_{26}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{27}^{ex})^2\right) + c_{28}^{ex} \quad (6.3)$$

$$\Theta_{zz}^{Cl_2^{ex}} = c_{31}^{ex} \frac{\exp(-c_{32}^{ex} R_{Cl_2})}{\exp\left(\frac{R_{Cl_2} - c_{33}^{ex}}{c_{34}^{ex}}\right) + 1} + c_{35}^{ex} \exp\left(-c_{36}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{37}^{ex})^2\right) + c_{38}^{ex} \quad (6.4)$$

$$\begin{aligned} \Theta_{xy}^{Cl_2^{ex}} &= \Theta_{yx}^{mol^{ex}} \\ &= \frac{c_{41}^{ex}}{c_{42}^{ex} + (R_{Cl_2} - c_{43}^{ex})^2} + c_{44}^{ex} \exp\left(-c_{45}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{46}^{ex})^2\right) + \frac{c_{47}^{ex}}{R_{Cl_2}} + c_{48}^{ex} \end{aligned} \quad (6.5)$$

$\Theta_{xx}^{Cl_2^{ex}}$	Valeur	$\Theta_{yy}^{Cl_2^{ex}}$	Valeur	$\Theta_{zz}^{Cl_2^{ex}}$	Valeur	$\Theta_{xy}^{Cl_2^{ex}}$	Valeur
$c_{11}^{ex}$	9,22914	$c_{21}^{ex}$	20,7232	$c_{31}^{ex}$	-138,023	$c_{41}^{ex}$	-0,385571
$c_{12}^{ex}$	0,0131481	$c_{22}^{ex}$	0,311297	$c_{32}^{ex}$	1,19933	$c_{42}^{ex}$	0,66319
$c_{13}^{ex}$	3,00354	$c_{23}^{ex}$	3,01361	$c_{33}^{ex}$	155,308	$c_{43}^{ex}$	2,79418
$c_{14}^{ex}$	0,08638	$c_{24}^{ex}$	0,0815148	$c_{34}^{ex}$	12,9097	$c_{44}^{ex}$	0,378856
$c_{15}^{ex}$	5,00839	$c_{25}^{ex}$	3,47585	$c_{35}^{ex}$	-21,1022	$c_{45}^{ex}$	1,5231
$c_{16}^{ex}$	0,491341	$c_{26}^{ex}$	0,971944	$c_{36}^{ex}$	2,30434	$c_{46}^{ex}$	2,84294
$c_{17}^{ex}$	1,9542	$c_{27}^{ex}$	2,52218	$c_{37}^{ex}$	2,44747	$c_{47}^{ex}$	0,127095
$c_{18}^{ex}$	-1,53091	$c_{28}^{ex}$	0,747367	$c_{38}^{ex}$	1,0497	$c_{48}^{ex}$	1,14749

TABLE 6.3 – Paramètres pour les composantes de la matrice du quadripôle dans le repère moléculaire (en ua)

Les composantes de la matrice de polarisabilité ont elles aussi été calculées de façon ab initio au niveau MRCI (figure 6.3). On peut remarquer cette fois encore que la valeur des composantes de la matrice quand la distance intramoléculaire tend vers l'infini est égale à deux fois celle de l'atome de chlore. Ces données ont été interpolées (formules 6.6 et 6.7, tableau 6.4) et la matrice de polarisabilité s'écrit de la manière suivante :

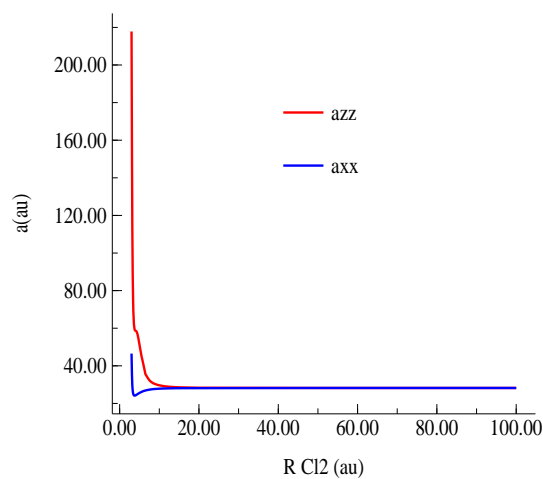


$$\alpha_{\text{Cl}_2}^{\text{moleculaire}^{ex}} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx}^{\text{Cl}_2^{ex}} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{yy}^{\text{Cl}_2^{ex}} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz}^{\text{Cl}_2^{ex}} \end{bmatrix}$$

$$\alpha_{xx}^{\text{Cl}_2^{ex}} = \alpha_{yy}^{\text{Cl}_2^{ex}}$$

$$\alpha_{xx}^{\text{Cl}_2^{ex}} = a_1^{ex} \exp(-a_2^{ex} R_{\text{Cl}_2}) (1 - a_3^{ex} R_{\text{Cl}_2}) + \frac{a_4^{ex}}{R_{\text{Cl}_2}^6 + \frac{a_5^{ex}}{R_{\text{Cl}_2}^6}} + a_6^{ex} \quad (6.6)$$

$$\alpha_{zz}^{\text{Cl}_2^{ex}} = b_1^{ex} \exp(-b_2^{ex} R_{\text{Cl}_2}) (1 - b_3^{ex} R_{\text{Cl}_2}) + \frac{b_4^{ex}}{R_{\text{Cl}_2}^6 + \frac{b_5^{ex}}{R_{\text{Cl}_2}^6}} + b_6^{ex} \quad (6.7)$$

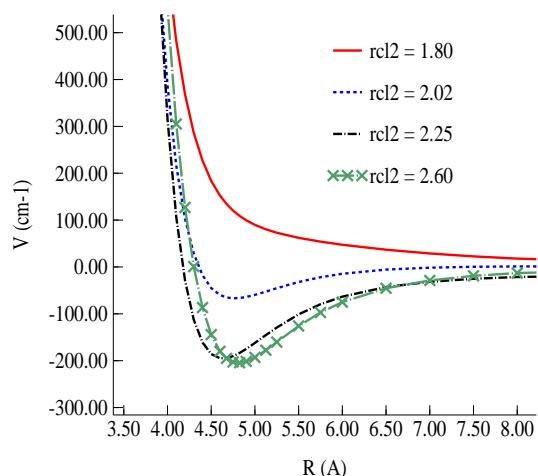

 FIGURE 6.3 – Composante de la polarisabilité en fonction de  $R_{\text{Cl}_2}$  pour l'état pi

$\alpha_{xx}^{\text{Cl}_2^{ex}}$	Valeur	$\alpha_{yy}^{\text{Cl}_2^{ex}}$	Valeur	$\alpha_{zz}^{\text{Cl}_2^{ex}}$	Valeur	$\alpha_{zz}^{\text{Cl}_2^{ex}}$	Valeur
$a_1^{ex}$	0,00990142	$a_4^{ex}$	10874,6	$b_1^{ex}$	-7,78017	$b_4^{ex}$	768909,0
$a_2^{ex}$	1,01021	$a_5^{ex}$	-286072,0	$b_2^{ex}$	2,03643	$b_5^{ex}$	-21469,7
$a_3^{ex}$	9430,19	$a_6^{ex}$	27,9116	$b_3^{ex}$	-17515,1	$b_6^{ex}$	28,3915

TABLE 6.4 – Paramètres pour les composantes de la matrice de polarisabilité dans le repère moléculaire (en ua)

## 6.3 Résultats

### 6.3.1 Calcul de référence



Voir la figure 2 de l'article : Hernández-Lamoneda et al. (2008) [113]

FIGURE 6.4 – Courbes d'énergie potentielle pour l'état  $C^1\Pi_{1u}$

Les calculs ab initio qui nous servent de référence pour l'état excité ont été réalisés par R. Hernández Lamoneda de l'UAEM de Cuernavaca au Mexique au niveau RCCSD(T). Ces calculs ont été réalisés pour les deux états excités qui contribuent le plus à la transition dans le spectre de l'halogène ( $B^3\Pi_{0u}$  et  $C^1\Pi_{1u}$ ) et pour l'élongation de la distance centre de masse centre de masse de la géométrie 1a (figure 6.4). Pour la molécule de  $Cl_2$ , seul l'état  $C^1\Pi_{1u}$  nous intéresse dans le cas présent. Dans la symétrie du complexe  $Cl_2-H_2O$  le premier état excité est noté  $^1A'$ .

Comme dans le cas de l'état fondamental les courbes d'énergie potentielle correspondant à la variation de la distance centre de masse à centre de masse ont été translatées de façon à tendre vers zéro quand la distance tend vers l'infini.

### 6.3.2 Comparaison ab initio - surface de potentiel classique pour le dimère

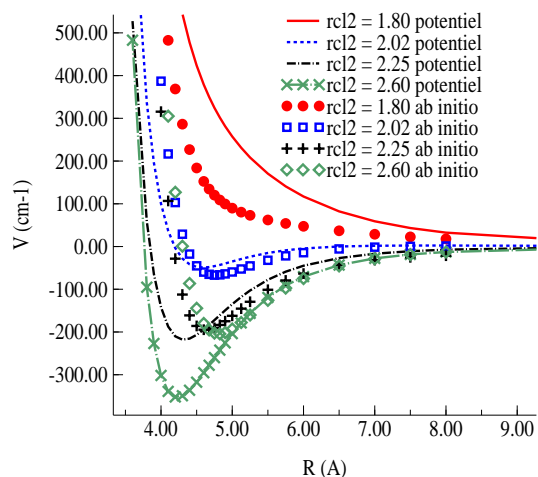


FIGURE 6.5 – Comparaison ab initio - surface de potentiel classique

La figure 6.5 montre le résultat obtenu pour quelques valeurs de  $R_{Cl_2}$ . Le tableau 6.5 montre les écart types, moyennes et valeurs efficaces correspondant aux différentes courbes. Ces valeurs ont été calculées avec les formules 5.16 à 5.18.

Courbe	$R_{Cl_2}$	Écart type	RMS	Moyenne
1	1,80	111,42	167,60	127,03
2	1,92	223,23	223,38	-43,76
3	1,96	260,41	266,49	-75,59
4	2,02	308,29	321,86	-109,88
5	2,10	364,37	384,41	-141,14
6	2,15	398,35	421,19	-156,84
7	2,25	468,54	491,36	-173,31
8	2,30	504,88	535,19	-202,41
9	2,40	568,75	605,60	-235,06
10	2,50	598,06	643,62	-264,25
11	2,60	597,64	661,52	-306,05
total		437,35	459,67	-143,75

TABLE 6.5 – Calcul d'erreur pour l'état excité (en  $cm^{-1}$ )

La première constatation que l'on peut faire sur ces résultats c'est que plus la distance entre les deux atomes de chlore est grande plus les résultats se dégradent pour les courtes distances Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Notre surface de potentiel semble ne pas être suffisamment répulsive pour ces distances. Néanmoins on peut voir sur la courbe 6.5 que pour des distances entre les deux atomes de chlore égales à la distance d'équilibre (2,02 Å) et pour des distances légèrement supérieures (jusqu'à 2,25 Å) la profondeur du puits semble correcte. On peut aussi remarquer que pour des distances courtes entre les deux atomes de chlore notre surface d'énergie potentielle devient cette fois-ci trop répulsive.

### 6.3.3 Test

Les données ab initio auxquelles nous avons accès ne décrivant qu'une zone très limitée de la surface de potentiel nous avons voulu à nouveau faire quelques tests afin de détecter d'éventuels artefacts sur la surface et, le cas échéant, déterminer si ces artefacts sont dans une zone de la surface de potentiel susceptible d'être parcourue par la molécule lors de la dissociation.

Dans un premier temps nous avons tracé les surfaces de potentiels 2D correspondant aux mêmes variations de géométries du dimère que pour le cas fondamental (figures 5.10, 5.11 et 5.12). Sur certaines de ces surfaces on peut remarquer qu'il existe des zones où l'énergie potentielle est très attractive. Si l'on compare ces surfaces avec les surfaces correspondant à l'état fondamental (annexe 11.15) on peut constater que les points situés dans ces régions sont plus bas en énergie pour l'état excité.

Ces géométries pouvant poser problème nous avons entrepris de tester directement la surface d'énergie potentielle totale décrivant l'interaction entre une molécule et la surface. Nous avons choisi comme géométrie initiale la géométrie que nous avons obtenue par minimisation de Cl<sub>2</sub> sur la surface en utilisant notre surface de potentiel. La surface utilisée est une surface de glace hexagonale (26,937 Å × 23,328 Å × 6,493 Å) composée de 144

molécules d'eau réparties sur deux feuillets. Puis nous avons tracer les courbes d'énergie potentielle totale fondamentale et excitée correspondant aux différents cas suivants.

Le premier cas de figure correspond à la variation de la distance entre le centre de masse de  $\text{Cl}_2$  et sa projection sur le plan  $[x,y]$  (distance que nous appellerons  $Z_{\text{Cl}_2}$ ) tout en gardant les autres paramètres (c'est-à-dire la distance entre les atomes de chlore et l'orientation de la molécule de  $\text{Cl}_2$  par rapport à la surface de glace) constants. Ce test est appelé test1 et correspond aux figures 6.6 et 6.11. Toutes les molécules d'eau sont placées dans la boîte de façon à ce que leurs coordonnées selon l'axe  $z$  soient comprise entre  $-0,93$  et  $5,57 \text{ \AA}$ . Pour la géométrie de référence la valeur de  $Z_{\text{Cl}_2}$  est de  $7,38 \text{ \AA}$ .

Le second cas correspond à une série de courbes montrant l'évolution de l'énergie potentielle en fonction de l'élongation de la distance entre les deux atomes de chlore ( $R_{\text{Cl}_2}$ ) tout en gardant l'orientation de la molécule constante et en changeant pour chaque courbe la distance  $Z_{\text{Cl}_2}$ . Ce test est appelé test2 et correspond aux figures 6.7 et 6.12.

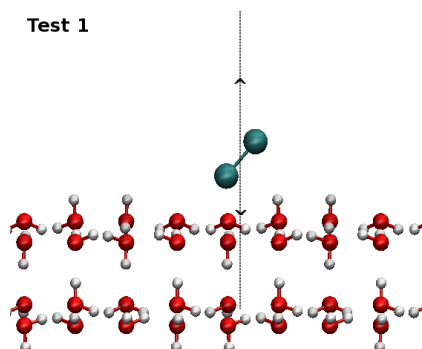


FIGURE 6.6 – Variations de géométrie - test 1

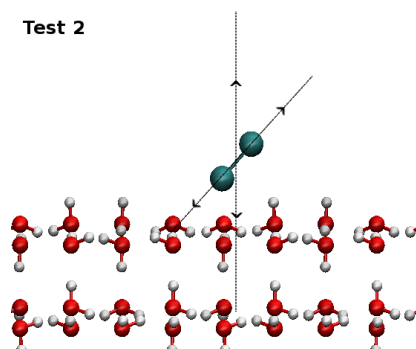


FIGURE 6.7 – Variations de géométrie - test 2

Enfin les trois derniers cas correspondent à la variation des angles d'Euler ( $\varphi$ ,  $\theta$  et  $\chi$ ) décrivant l'orientation de la molécule par rapport à la surface. Nous avons tracé les courbes correspondant à une variation de  $-90^\circ$  à  $+90^\circ$  autour de la valeur d'équilibre de l'angle considéré. Pour ces trois derniers cas les courbes ont été tracées pour différentes combinaisons

de distances  $Z_{Cl_2}$  et  $R_{Cl_2}$ . Ces trois cas correspondent respectivement aux test3, test4 et test5. Le test3 est représenté dans les figures 6.8 et 6.13 ; le test4 est représenté dans les figures 6.9 et 6.15. Le test5, figure 6.10, est un cas à part. La molécule de  $Cl_2$  étant linéaire, la variation de l'angle  $\chi$  revient à faire tourner la molécule sur son axe. L'énergie potentielle obtenue est alors constante et entièrement déterminée par  $Z_{Cl_2}$  et  $R_{Cl_2}$  comme dans le cas du test2. Les conclusions de ce test sont donc exactement les mêmes que celles du test2. C'est pourquoi il n'est pas représenté ici. Comme nous ne faisons pas bouger la glace nous n'avons pas inclus l'énergie potentielle correspondant à la surface de glace dans les courbes d'énergie potentielle que nous avons tracées.

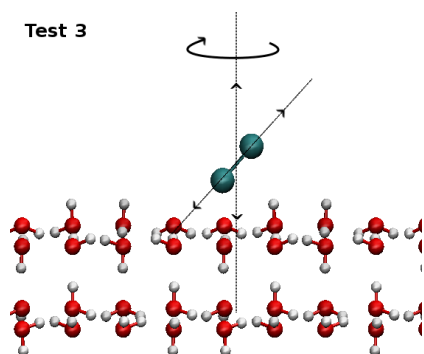


FIGURE 6.8 – Variations de géométrie - test 3

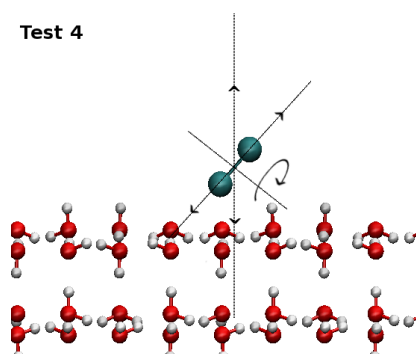


FIGURE 6.9 – Variations de géométrie - test 4

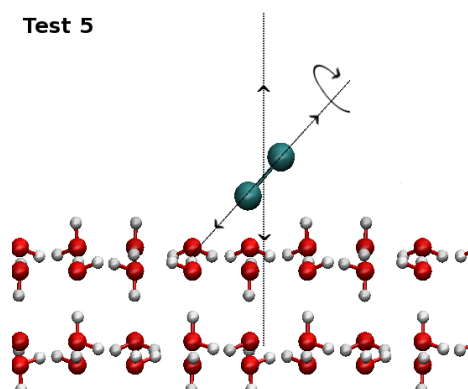


FIGURE 6.10 – Variations de géométrie - test 5

Comme on peut le voir sur la figure 6.11 si nous éloignons la molécule sans changer

son orientation et la longueur de liaison entre les deux atomes de chlore l'état excité reste au dessus de l'état fondamental.

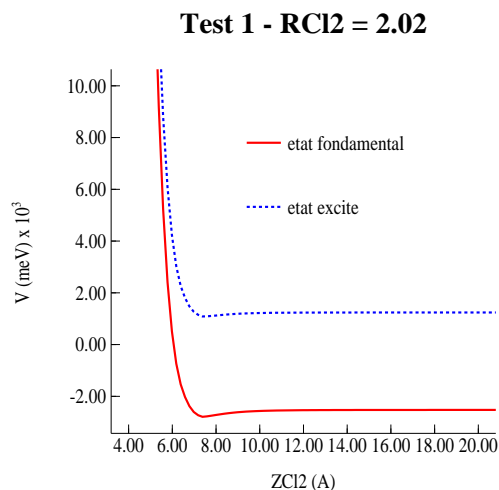


FIGURE 6.11 – Test1

La figure 6.12 correspondant au test2, représente les courbes d'énergie potentielle pour trois cas de figure. Le premier correspond au cas où la distance  $Z_{Cl_2}$  est celle d'équilibre (7,38 Å). Le second correspond à une distance  $Z_{Cl_2}$  inférieure à la première (4,38 Å) et le troisième à une distance supérieure à la distance d'équilibre (17,38 Å). On peut voir sur la courbe  $Z_{Cl_2} = 4,38$  Å que la surface d'énergie potentielle excitée comporte des artefacts lorsque l'on approche les deux chlores à une distance inférieure à 1,5 Å. Comme notre but est d'étudier la dissociation de la molécule de  $Cl_2$ , ce n'est pas gênant. Pour cette série de courbe lorsque l'on effectue la dissociation de  $Cl_2$ , l'état excité passe sous l'état fondamental dans deux cas de figure. Le premier correspond au cas où le centre de masse de  $Cl_2$  est très proche de la surface et la liaison entre les deux atomes de chlore est allongée d'au moins un angström (voir figure où  $Z_{Cl_2} = 4,38$  Å). Cette géométrie correspond au cas où au moins l'un des atomes de chlore "rentre dans la surface" de glace. Nous nous trouvons donc dans une zone très répulsive de la surface de potentiel et ce type de configuration ne devrait pas être rencontrée si on étudie la photodissociation de la molécule adsorbée à

la surface de la glace. Le second, qui apparaît à partir de  $Z_{\text{Cl}_2}=15$  Å environ, correspond au cas où le centre de masse est très éloigné de la surface et où la distance entre les deux atomes de chlore a été augmentée de plusieurs angströms (voir figure où  $Z_{\text{Cl}_2} = 17,38$  Å). Contrairement au cas précédent les deux atomes de chlore sont relativement éloignés de la surface et les énergies potentielles calculées sont beaucoup plus faibles. De plus dans ce cas la différence d'énergie entre l'état excité et l'état fondamental est très faible et diminue quand  $R_{\text{Cl}_2}$  augmente.

La figure 6.13 montre quelques résultats pour le test3. La tendance principale que l'on peut constater est que plus on augmente  $Z_{\text{Cl}_2}$  moins les deux courbes varient en fonction de l'angle pour une même distance  $R_{\text{Cl}_2}$  et plus on augmente  $R_{\text{Cl}_2}$  plus elles se rapprochent l'une de l'autre (pour une même distance  $Z_{\text{Cl}_2}$ ). Pour les valeurs de  $Z_{\text{Cl}_2}$  et  $R_{\text{Cl}_2}$  proches de celles d'équilibre la surface d'énergie potentielle excitée reste au dessus de l'état fondamental pour toute la gamme d'angle  $\varphi$  que nous avons testée (voir courbes pour  $Z_{\text{Cl}_2} = 7,38$  Å). Sur les courbes correspondant au cas où  $Z_{\text{Cl}_2} = 4,38$  Å on peut voir qu'il existe des angles pour lesquels l'état excité est plus attractif que l'état fondamental. Néanmoins ces cas de figure correspondent à des géométries non physiques où on a forcé un ou deux des atomes de chlore à rentrer dans la surface. Comme dans le cas du test2 pour de grandes valeurs de  $Z_{\text{Cl}_2}$  et  $R_{\text{Cl}_2}$  on constate une inversion entre les états fondamental et excité.

Les figures 6.14 à 6.16 montrent quelques exemples de résultats obtenus pour le test4. Comme pour le test3 si on approche trop la molécule de la surface (voir figure où  $Z_{\text{Cl}_2} = 4,38$  Å et  $R_{\text{Cl}_2} = 6,02$  Å) il peut arriver que la surface de potentiel excitée soit plus attractive que la surface de potentiel fondamentale. Comme pour le test2 lorsqu'on éloigne beaucoup la molécule de la surface et que l'on dissocie  $\text{Cl}_2$  ( $Z_{\text{Cl}_2} = 17,38$  Å et  $R_{\text{Cl}_2} = 6,02$  Å) l'état excité devient un peu plus attractif que l'état fondamental. Pour le cas où  $Z_{\text{Cl}_2} = 7,38$  Å et  $R_{\text{Cl}_2} = 6,02$  Å on peut voir que pour certains angles on a une inversion entre l'état fondamental et l'état excité. Ces points correspondent à des géométries où l'un des chlores



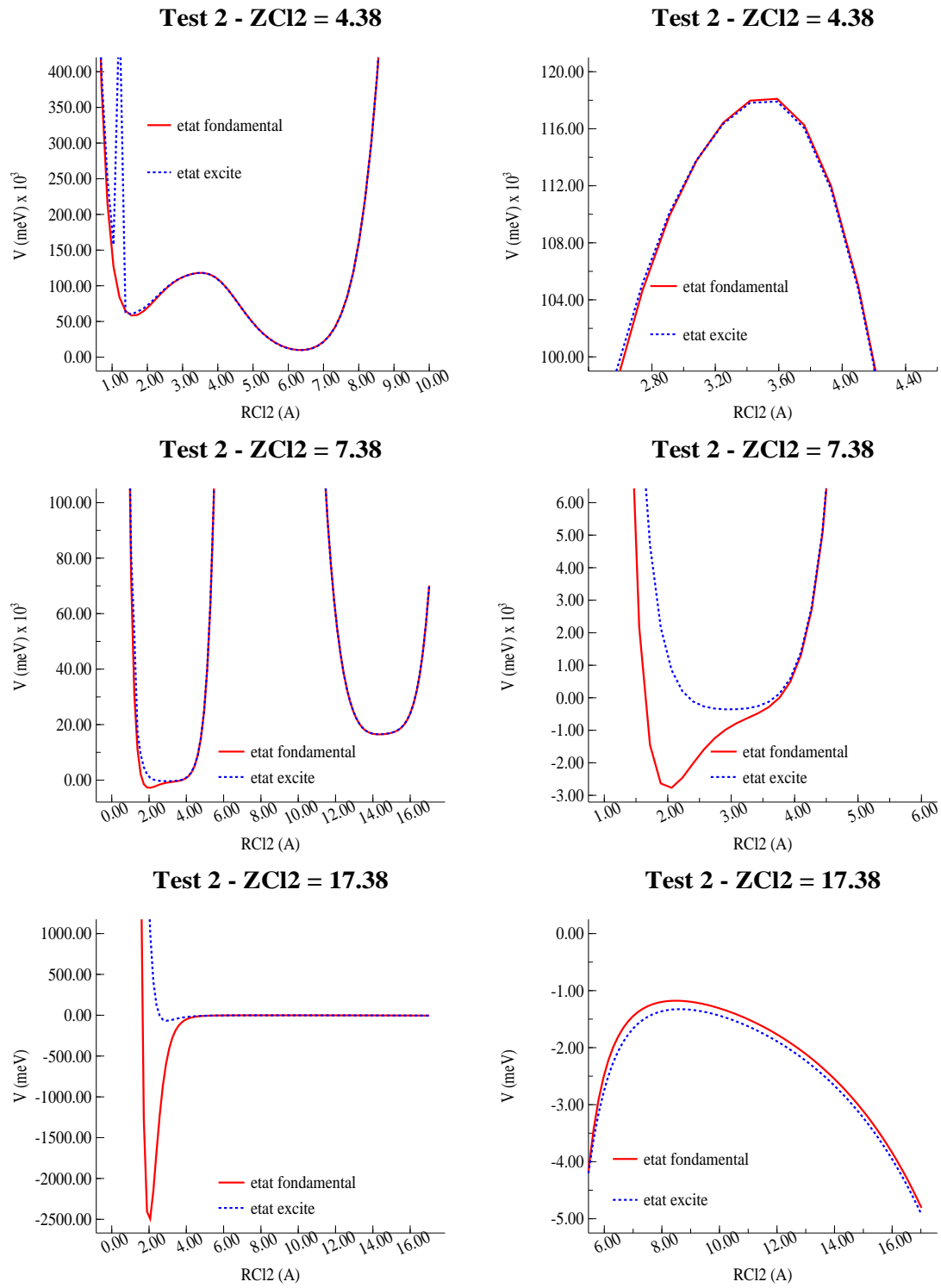


FIGURE 6.12 – Test2

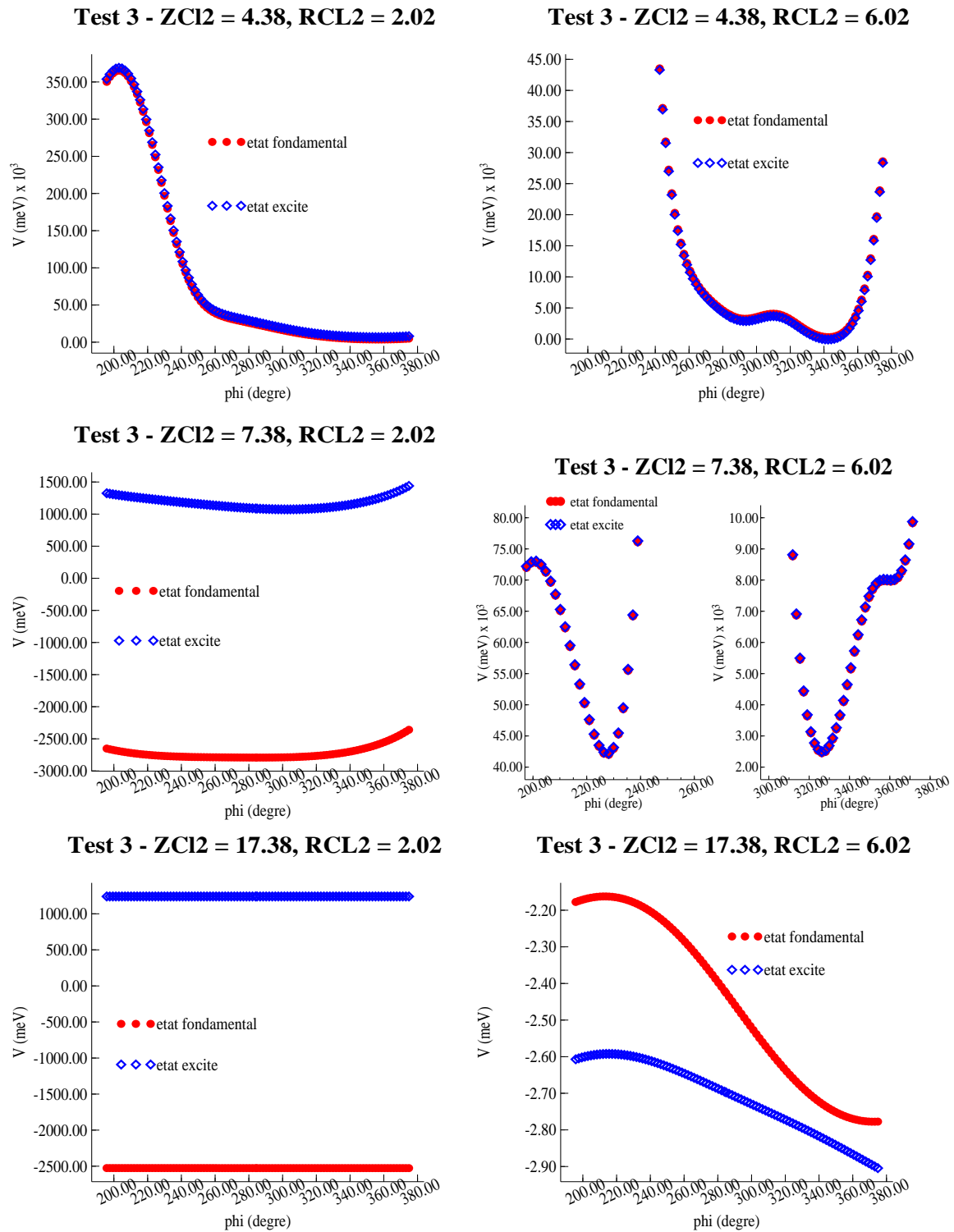


FIGURE 6.13 – Test3

est très proche de l'un des hydrogènes de la surface et où la molécule de  $\text{Cl}_2$  est presque parallèle à la surface. On peut voir que cette inversion persiste pour ces angles quand on éloigne la molécule de la surface (figure 6.16). Sur la figure 6.16 on peut constater que plus on augmente la distance  $Z_{\text{Cl}_2}$  plus l'énergie baisse. Ce résultat se retrouve sur la figure 6.14 qui montre la variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance  $Z_{\text{Cl}_2}$  pour plusieurs valeurs de  $R_{\text{Cl}_2}$  et pour un angle  $\theta$  fixé à  $95^\circ$ . Sur cette dernière figure on constate que, pour cet angle précis, la gamme de distance  $Z_{\text{Cl}_2}$  sur laquelle l'état excité passe sous l'état fondamental varie en fonction de la distance  $R_{\text{Cl}_2}$ . En dessous de  $R_{\text{Cl}_2} = 3,6 \text{ \AA}$  cette inversion n'existe pas. Alors que pour des distances  $R_{\text{Cl}_2}$  plus grande l'inversion commence dans la partie la plus répulsive de la surface d'énergie potentielle et finit par disparaître lorsque l'on éloigne suffisamment la molécule de la surface. De plus on peut constater que la valeur absolue de l'énergie calculée dans cette région de la surface de potentiel est soit très élevée quand on est dans la partie répulsive soit relativement faible (environ  $-100 \text{ meV}$  au maximum) en comparaison du minimum correspondant à la géométrie d'équilibre ( $-2792 \text{ meV}$ ).

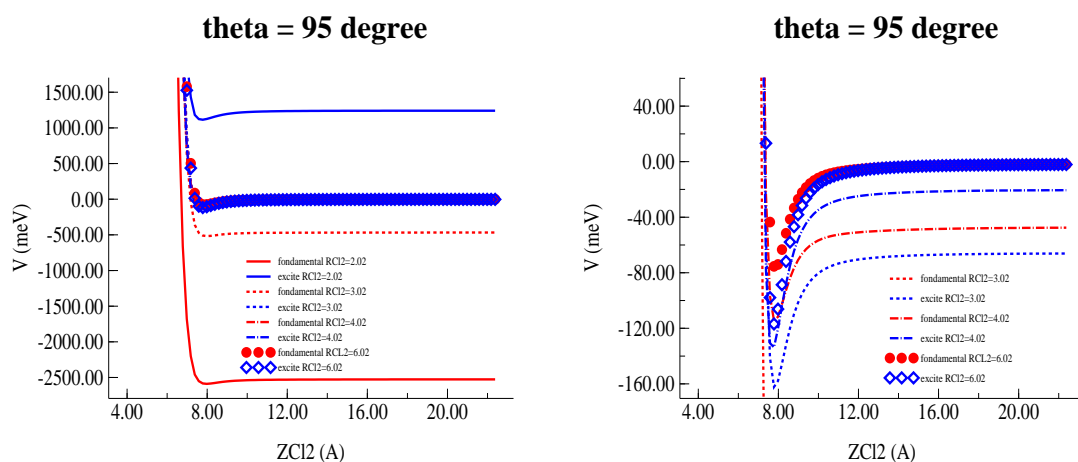


FIGURE 6.14 – Test 4

Sur l'ensemble des tests que nous avons effectués nous pouvons distinguer deux cas où

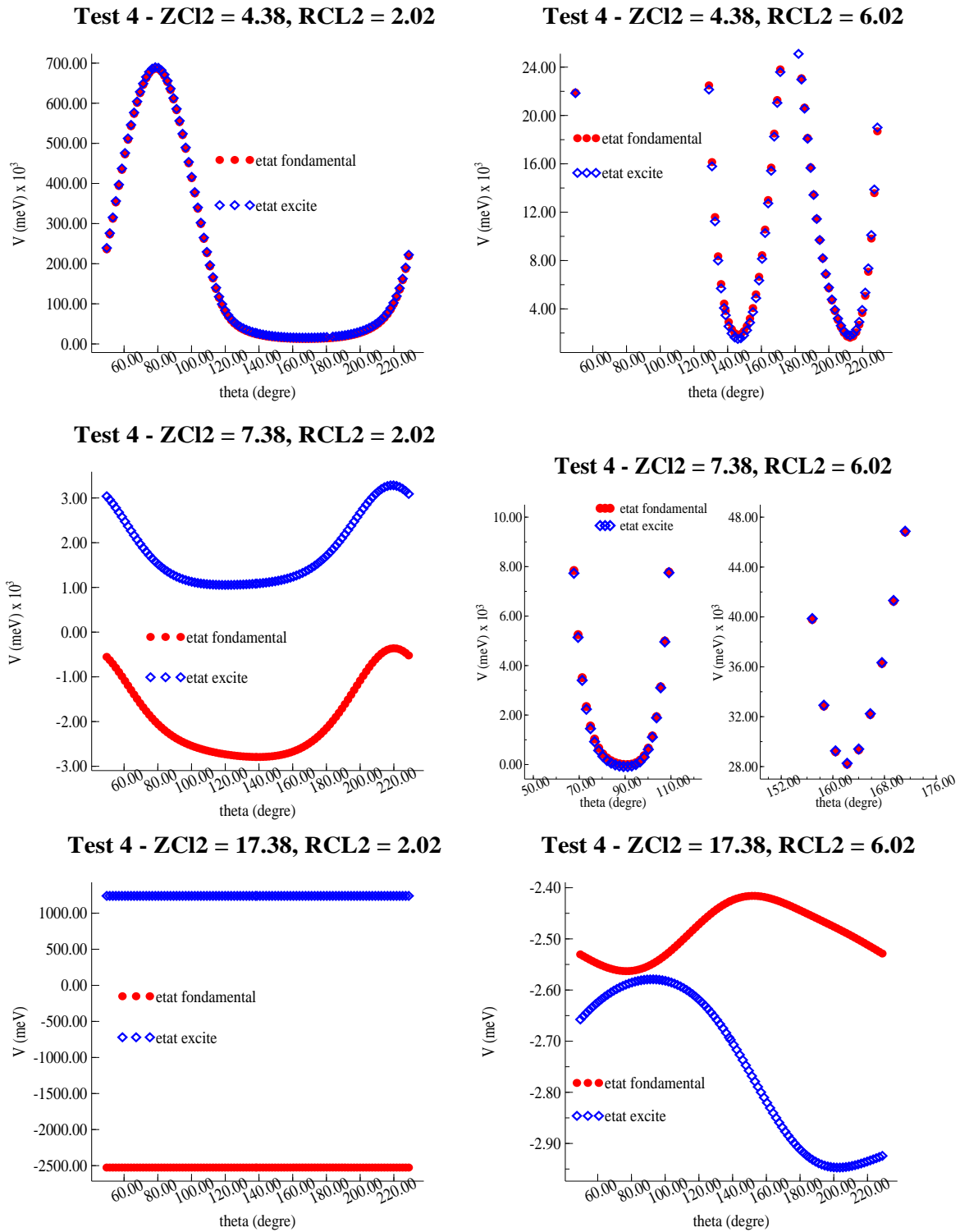


FIGURE 6.15 – Test4 (suite)

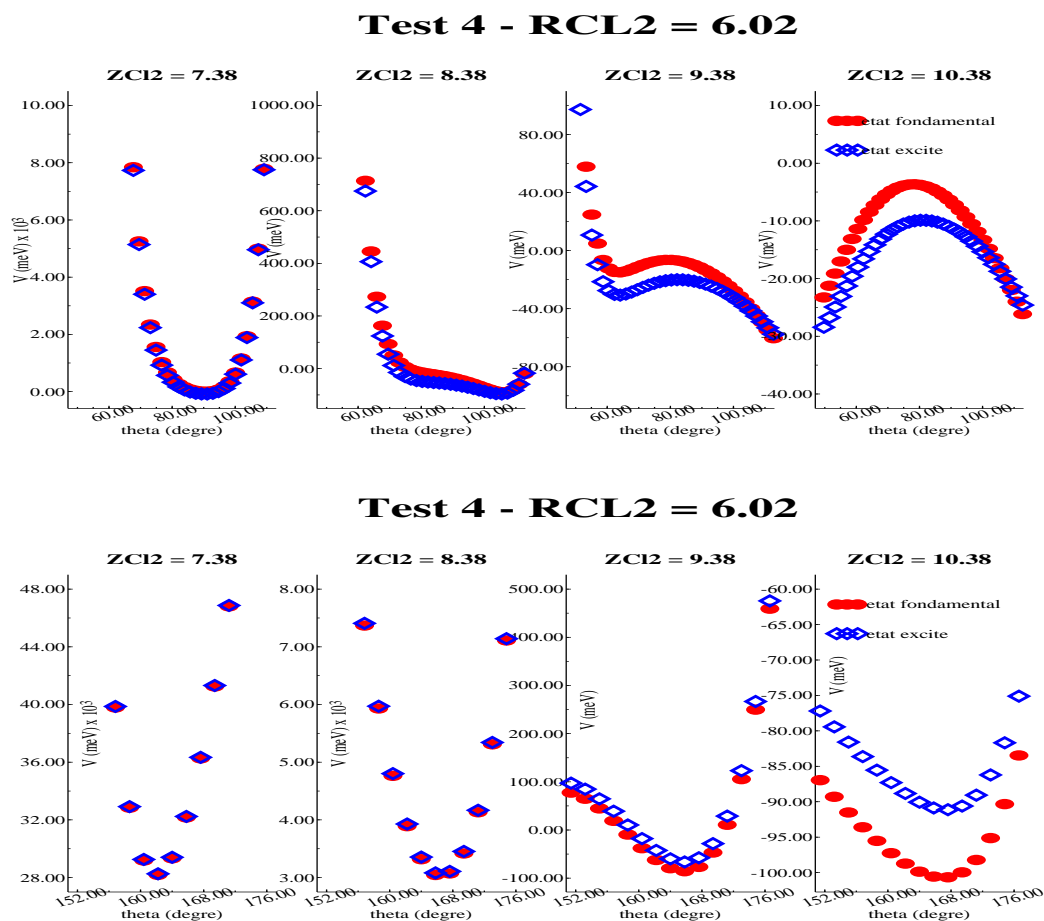


FIGURE 6.16 – Test 4 (fin)

l'état excité passe sous l'état fondamental. Le premier correspond au cas où l'on se trouve dans une partie fortement répulsive de la surface d'énergie potentielle. Le second apparaît pour certaines configurations précises éloignées de la géométrie d'équilibre de  $\text{Cl}_2$  sur la surface lorsque la molécule est presque entièrement dissociée.

Nous avons donc construit une surface de potentiel pour l'état excité à partir de l'état fondamental. Cette surface semble raisonnable pour les géométries susceptibles d'être rencontrées lors d'une simulation de la photodissociation de  $\text{Cl}_2$  adsorbée sur la glace. Néanmoins il existe des configurations pour lesquelles cette surface a un comportement non physique.

## **Quatrième partie**

### **Étude de différents systèmes**

# Chapitre 7

## Étude de l'adsorption de Cl<sub>2</sub> sur la glace

### 7.1 Minimisation

La première étape de notre étude du système Cl<sub>2</sub> - glace a consisté à minimiser la géométrie de Cl<sub>2</sub> sur la surface de glace. L'obtention de la géométrie optimisée se fait par minimisation de l'énergie en fonction de la position des molécules et de leurs orientations à l'aide d'une méthode du gradient conjugué. Avant de réaliser la minimisation de Cl<sub>2</sub> sur la surface de glace nous avons entrepris de minimiser la géométrie du système composée de Cl<sub>2</sub> avec une seule molécule d'eau dans le but de tester notre potentiel.

#### 7.1.1 Minimisation du dimère Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O avec cinq degrés de liberté pour Cl<sub>2</sub>

La minimisation du dimère a été réalisée avec les surfaces de potentiel “*fit total 9* avec *cut-off*” et “*fit total 10*”. Lors de cette minimisation les paramètres internes de la molécule (angles et distances) ont été gardés constants. Le tableau 7.1 donne les énergies et certains des paramètres géométriques obtenus pour chaque surface d'énergie potentielle ainsi que les valeurs ab initio correspondantes.

On peut voir que les deux surfaces de potentiel donnent une géométrie un peu différente de la géométrie ab initio [113]. Les géométries obtenues sont légèrement coudées, les deux atomes de chlore et l'atome d'oxygène n'étant pas alignés. On remarque aussi que la distance Cl-O entre les deux molécules est un peu plus grande que pour la géométrie issue des calculs ab initio. Ces résultats correspondent bien aux coupes de la surface d'énergie potentielle que nous avons réalisées pour le développement de la surface (voir chapitre 5.2.3.5 et annexe 11.15 et 11.16). Les deux surfaces de potentiel donnent des géométries relativement proches l'une de l'autre, néanmoins, la surface de potentiel “fit total 9 avec cut-off” est la plus proche des valeurs ab initio pour l'énergie.

	Géométrie ab initio [113]	“Fit total 9 avec cut-off” figure 7.1	“Fit total 10” figure 7.2
$R_{ClO}$ (Å)	2,771	2,91	2,95
$R_{Cl_2}$ (Å)	2,008	2,05	2,05
$\beta$ (deg)	49	42	43
$\delta$ (deg)	180	167	168
Énergie (kcal/mol)	-2,61	-2,22	-2,07

TABLE 7.1 – Énergies et paramètres issus de la minimisation, comparaison avec les données ab initio initiales

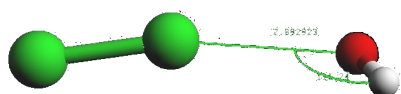


FIGURE 7.1 – Minimisation du dimère : surface de potentiel “fit total 9 avec cut-off”

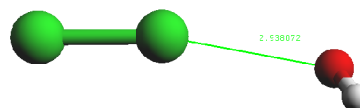


FIGURE 7.2 – Minimisation du dimère : surface de potentiel “fit total 10”



### 7.1.2 Minimisation du système $Cl_2$ glace avec cinq degrés de liberté pour $Cl_2$

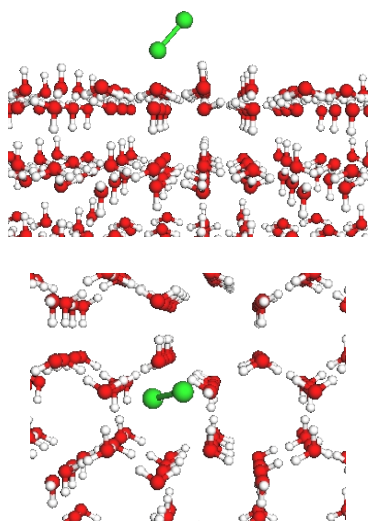


FIGURE 7.3 – Minimisation du système glace  $Cl_2$  : surface de potentiel total 9 plus *cut-off*

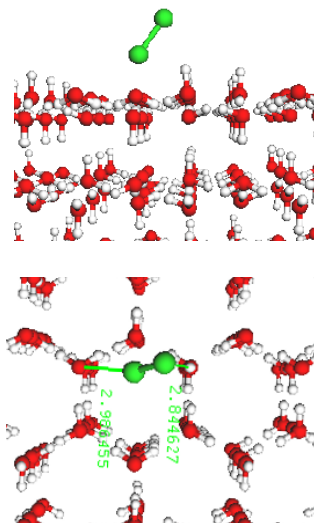


FIGURE 7.4 – Minimisation du système glace  $Cl_2$  : surface de potentiel total 10

Les résultats de la minimisation de  $Cl_2$  sur la surface de glace à 0 K sont présentés dans les figures 7.3 et 7.4 et le tableau 7.2. Ces géométries correspondent respectivement aux minimisations avec la surface de potentiel 9 plus *cut-off* et la surface de potentiel 10. La géométrie obtenue pour les deux surfaces de potentiel est relativement similaire (figure 7.3 et 7.4). La molécule est positionnée au dessus d'un cycle formé de 6 molécules d'eau de façon à ce qu'un chlore pointe vers un oxygène et le second pointe vers une liaison OH pendante située à proximité. La configuration obtenue nous donne donc une molécule inclinée par rapport à la normale à la surface. Les énergies d'adsorption calculées sont reportées dans le tableau 7.2. Elles sont respectivement de 0,28 eV et 0,26 eV pour le "*fit* total 9 avec *cut-off*" et pour le "*fit* total 10". La colonne désorption du tableau 7.2 correspond aux résultats expérimentaux publiés par Romero Lejonthum et al. sur la désorption

de  $Cl_2$  sur la glace entre 103 et 165 K étudiée par des techniques de jet moléculaire [103]. La cinétique de la réaction de désorption a été simulée par les équations d'Arrhenius. Les différentes énergies obtenues leur ont permis de conclure qu'il existe au moins deux types de sites d'adsorption sur la surface de glace. Ces deux énergies sont très proches des énergies d'adsorption que nous avons calculées. La surface d'énergie potentielle "fit total 9 avec cut-off" donne l'énergie la plus proche de l'énergie de désorption expérimentale la plus importante.

	"Fit total 9 + cut-off"	"Fit total 10"	ab initio	Désorption		Photodissociation (distribution Gaussienne)	
				Site A	Site B	Cl	Cl*
$E_{ads}$ (eV)	0,28	0,26	0,12 <sup>a</sup>	0,24 ± 0,03 <sup>b</sup>	0,31 ± 0,01 <sup>b</sup>	-	-
$E_t^{max}$ (eV) ( $\lambda=351nm$ )	0,39	0,40	0,46 <sup>c</sup>	0,41	0,37	0,38 ± 0,04 <sup>c</sup>	0,48 ± 0,04 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Geiger et al. [114]

<sup>b</sup> Romero Lejonthun et al. [103]

<sup>c</sup> Yabushita et al., chanel A [23]

TABLE 7.2 – Comparaison entre les énergies que nous avons obtenues et les résultats théoriques et expérimentaux existants : énergie d'adsorption et énergie des fragments produits lors de la photodissociation

Yabushita et al. ont mesuré les temps de vol des atomes de chlore produits lors de la photodissociation de  $Cl_2$  adsorbé sur des surfaces de glace amorphe et cristalline à 90K. Les spectres obtenus ont été simulés par une fonction composite construite à partir d'une distribution Gaussienne et d'une distribution de Maxwell-Boltzmann. Les énergies moyennes caractérisant ces distributions pour la photodissociation à 351 nm sont reportées dans le tableau 7.2. Pour la distribution Gaussienne elles sont de  $\langle E_t \rangle = 0,38 \pm 0,02$  eV pour les atomes de chlore dans l'état fondamental et de  $\langle E_t \rangle = 0,48 \pm 0,02$  eV pour les atomes de chlore dans l'état excité et ce indépendamment du type de surface considéré. Pour la distribution de Maxwell-Boltzmann l'énergie moyenne est de  $\langle E_t \rangle = 0,13 \pm 0,01$

eV quelque soit le type de surface considéré ou l'état des atomes de chlore étudiés.

L'énergie de translation maximum des fragments émis lors de la photodissociation de  $\text{Cl}_2$  peut être calculée par l'équation 7.1 [23]. Dans cette équation  $h\nu$  représente l'énergie d'un photon, dans le cas de la photodissociation à 351 nm cette énergie est de 3,53 eV.  $D_0$  est l'énergie nécessaire à la rupture de la liaison de  $\text{Cl}_2$ , sa valeur, déterminée à partir des données thermodynamiques, est de 2,475 eV. Nous avons calculé ces énergies pour les deux surfaces de potentiel. Les résultats sont montrés dans le tableau 7.2.

$$E_t^{max} = \frac{h\nu - D_0 - E_{ads}}{2} \quad (7.1)$$

Les deux surfaces de potentiel donnent des valeurs très proches des valeurs expérimentales obtenues pour la photodissociation directe ("channel A"). Et cette fois-ci encore la surface de potentiel 9 avec *cut-off* donne les résultats les plus proches de la valeur expérimentale.

Nous avons également calculé cette valeur maximale en utilisant les énergies de désorption expérimentales pour les deux sites identifiés. Les deux valeurs obtenues, 0,41 eV et 0,37 eV, encadrent la valeur moyenne trouvée par Yabushita et al. Pour étudier un phénomène tel que la photodissociation de  $\text{Cl}_2$  sur la surface de glace il nous faudra alors peut être utiliser plusieurs géométries initiales correspondant aux différentes géométries d'adsorption.

## 7.2 Dynamique de l'adsorption de $\text{Cl}_2$ sur la glace

L'adsorption de  $\text{Cl}_2$  sur une surface de glace a été simulée de façon classique à l'aide d'un code de dynamique moléculaire développé par P. N. M. Hoang, S. Picaud et C. Toubin. La surface de potentiel  $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  étant relativement complexe, les codes com-

merciaux ne sont pas utilisables. La boîte de simulation que nous avons utilisée, d'une dimension de  $26,937 \text{ \AA} \times 23,328 \text{ \AA} \times 40 \text{ \AA}$ , est divisée en trois parties selon la direction  $z$ . La première partie consiste en un substrat composé de deux feuillets de molécules d'eau fixes placées selon un arrangement correspondant à la glace  $I_h$ . La seconde partie comporte six feuillets de molécules d'eau mobiles, toujours placées selon une structure initiale de glace  $I_h$ . Chacun des huit feuillets formant la glace contient 72 molécules d'eau. Et enfin la dernière partie de la boîte est composée d'un vide selon l'axe  $z$  d'une hauteur totale au moins équivalente à celle occupée par les molécules d'eau. Initialement la molécule de  $\text{Cl}_2$  est placée juste au dessus de la surface de glace. Si au cours de la simulation la molécule vient à atteindre le sommet de la boîte de simulation celle-ci est réfléchiée par une barrière réfléchive. C'est-à-dire que si la coordonnée de la molécule selon l'axe  $z$  est supérieure à la taille de la boîte de simulation sa vitesse  $v_z$  est remplacé par  $-v_z$ . Des conditions périodiques sont appliquées dans les direction  $x$  et  $y$ .

Afin d'étudier l'adsorption de  $\text{Cl}_2$  sur la surface de glace nous avons effectué plusieurs simulations à 190 K. La première série de simulations que nous avons faites nous a servi à tester notre surface de potentiel dans le cadre d'une utilisation en dynamique classique. Pour cela nous avons fait une première simulation de 219 ps, précédée d'une phase d'équilibration de 329 ps, en utilisant la surface d'énergie potentielle issue du "fit total 9" avec la formule de *cut-off* 5.47. La dérivée de cette version de la surface de potentiel présentant d'importantes discontinuités nous avons fait une nouvelle simulation en remplaçant la fonction de *cut-off* pour l'électrostatique et l'induction par la formule 5.48. Cette version permet d'éliminer les changements brusques apparaissant dans le calcul des forces et pouvant fortement perturber le calcul de dynamique classique. À titre de comparaisons nous avons également fait une simulation d'une même durée de l'adsorption de HCl sur cette même surface et à cette température. Pour cette simulation nous avons utilisé le potentiel utilisé par Woittequand et al. [29–32] pour l'étude de la photodissociation de cette

molécule adsorbée sur une surface de glace. Ce potentiel utilise les travaux de Kroes et Clary [172] en remplaçant les paramètres de la contribution de dispersion par leurs valeurs recalculées à l'aide de la formule de Slater-Kirkwood [173, 193]. Nous avons également effectué une simulation de  $Cl_2$  utilisant la formule de *cut-off* 5.48 à 235 K afin d'effectuer une comparaison avec l'adsorption de  $CH_3Cl$  sur la glace que nous allons étudier dans la partie 8.

### 7.2.1 Adsorption à 190 K

Avant d'étudier à proprement parler l'adsorption de  $Cl_2$  sur la surface nous devons définir quelle version de la surface de potentiel est la plus adaptée pour réaliser la dynamique. L'une des manières de vérifier que l'interaction que nous décrivons est convenable consiste à regarder comment se comporte la glace en présence de la molécule de polluant. Si la surface de potentiel a un comportement correct la glace doit garder une certaine structure lors d'une simulation à cette température l'énergie d'interaction  $Cl_2$ - $H_2O$  étant relativement faible. Pour vérifier ce comportement nous pouvons étudier la densité des molécules d'eau ainsi que leurs distributions angulaires et radiales. Nous avons également regardé certaines grandeurs comme la température totale du système.

Simulation	HCl	$Cl_2$ (formule 5.47)	$Cl_2$ (formule 5.48)
Température du système (K)	188	220	189
Énergie de la glace (meV)	-505	-493	-503
Énergie glace polluant (meV)	-233	-153	-139

TABLE 7.3 – Température et énergie du système pour la simulation à 190 K

En premier lieu si nous regardons les températures moyennes pour le système (tableau 7.3) nous pouvons constater que l'utilisation de la formule 5.47 provoque une élévation de la température. En effet, alors que la simulation utilisant la formule 5.48, qui est un *cut-off* "doux", garde une température constante très proche des 190 K, la simulation utilisant

la formule de *cut-off* 5.47, qui est un *cut-off* beaucoup plus brutal, subit une élévation de température amenant celle-ci à 220 K au bout de 500ps. Cette variation inattendue de la température du système est la première raison qui nous a amené à ce changement de formule de *cut-off*.

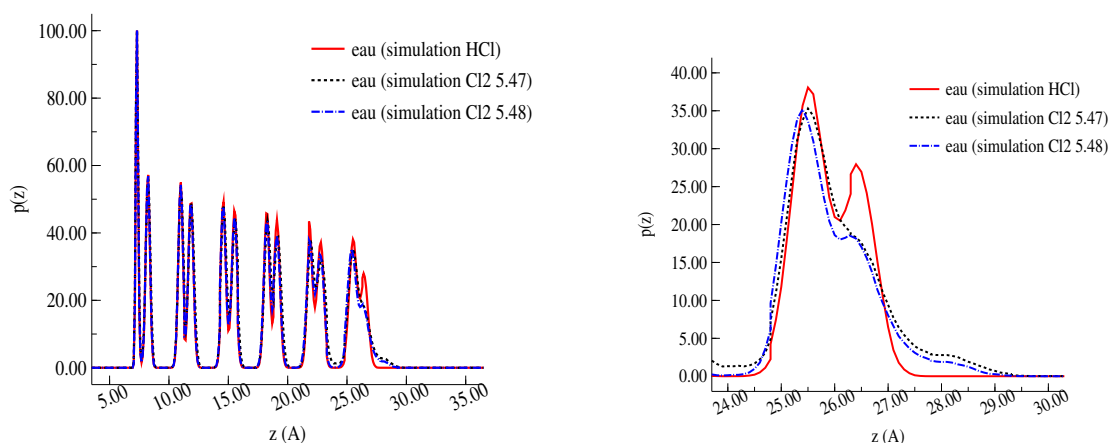


FIGURE 7.5 – Profil de densité des molécules d'eau

Les figures 7.5 à 7.7 montrent les résultats obtenus pour les potentiels utilisant les fonctions de *cut-off* 5.47 et 5.48 ainsi que les résultats obtenus pour HCl qui servent de référence. La première chose que nous pouvons constater est que la surface de potentiel utilisant la formule de *cut-off* 5.47 a une action plus destructurante sur la surface de glace que celle utilisant la formule 5.48. Sur la figure 7.5 nous pouvons constater que la densité en molécule d'eau obtenue avec la surface de potentiel utilisant la formule de *cut-off* 5.47 donne un profil plus éloigné du profil obtenu pour la simulation avec HCl que la surface de potentiel utilisant la formule 5.48. En particulier on peut voir la totale disparition du pic situé entre 26 et 27 angströms pour cette version de la surface de potentiel, caractéristique d'une fusion au sein de la couche de surface, alors que, dans le cas de la surface de potentiel utilisant la formule 5.48, même si sa hauteur est moins importante, il reste présent.

Les figures 7.6 et 7.7 montrent respectivement les distributions radiales et angulaires correspondant aux molécules d'eau. Comme pour la densité, on peut voir que les résul-

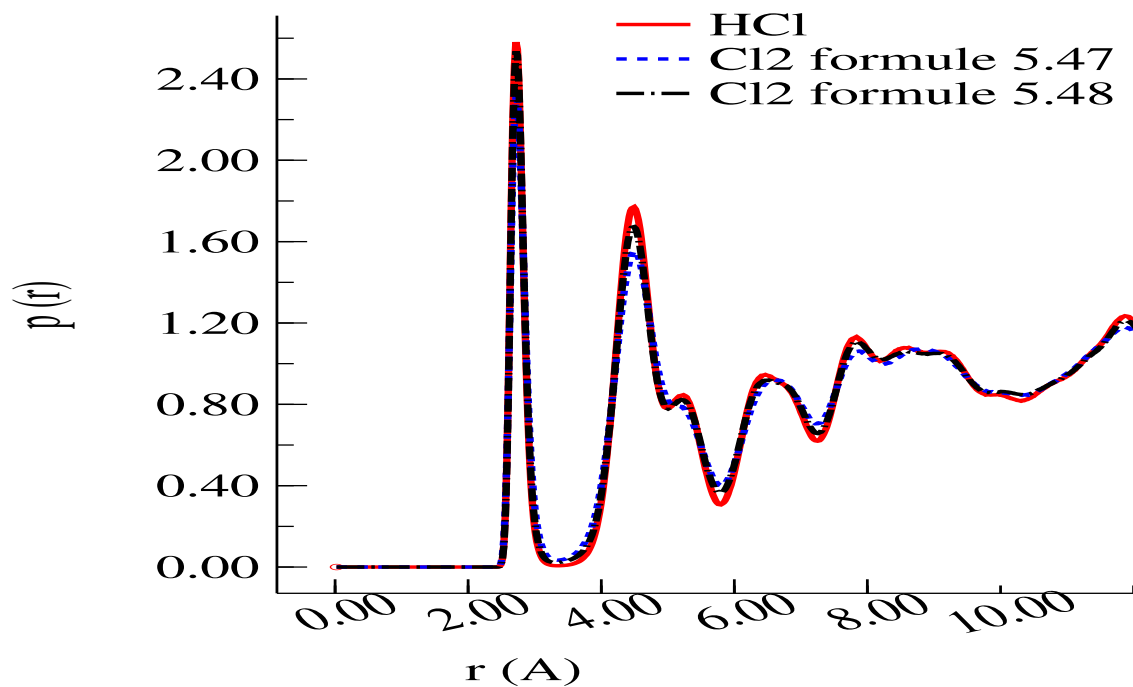


FIGURE 7.6 – Distribution radiale des molécules d'eau (distance Oxygène Oxygène) à  $T=190$  K

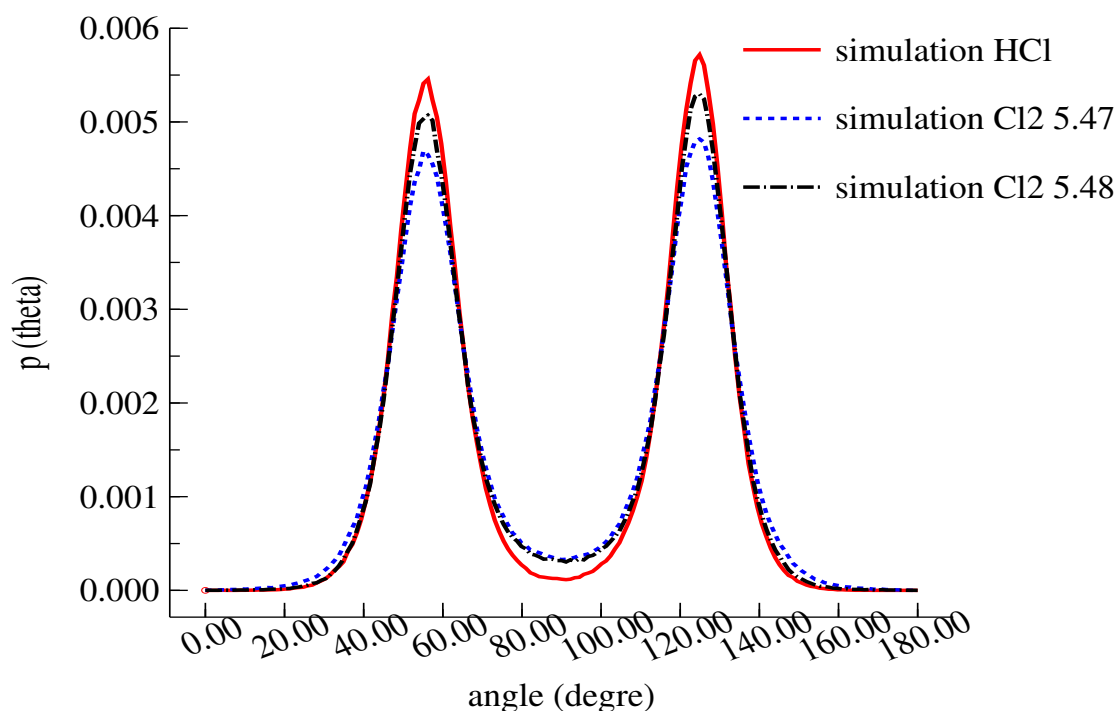


FIGURE 7.7 – Distribution angulaire des molécules d'eau à  $T=190$  K

tats correspondant à la simulation avec HCl, notre référence, et ceux correspondant à la simulation avec la surface de potentiel associé à  $\text{Cl}_2$  utilisant la formule de *cut-off* 5.47 encadrent les résultats de la simulation avec la surface de potentiel utilisant la formule de *cut-off* 5.48. Cette dernière version du potentiel semble donc bien donner une amélioration des effets de la molécule de polluant sur la structure de la surface de la glace par rapport à l'utilisation de la surface de potentiel utilisant la formule de *cut-off* 5.47. L'ensemble de ces effets constatés sur la structure de la glace est la deuxième raison qui nous amène à préférer l'utilisation de la formule 5.48 pour établir un *cut-off* sur l'électrostatique et l'induction.

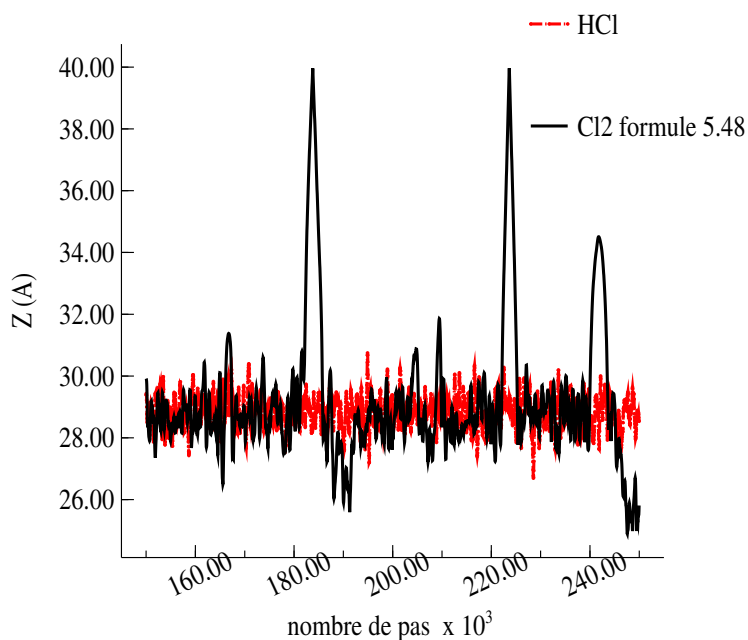


FIGURE 7.8 – Trajectoire selon l'axe z des molécules  $\text{Cl}_2$  (avec les deux types de surfaces de potentiel) et HCl à  $T=190$  K

Intéressons nous maintenant aux résultats concernant la molécule de  $\text{Cl}_2$  adsorbée sur la surface de glace et simulée en employant la surface de potentiel utilisant la formule 5.48 pour le *cut-off*. Les figures 7.8 et 7.9 montrent respectivement les positions selon l'axe z au cours du temps et les trajectoires dans le plan  $[xy]$  des molécules de HCl et  $\text{Cl}_2$ . La



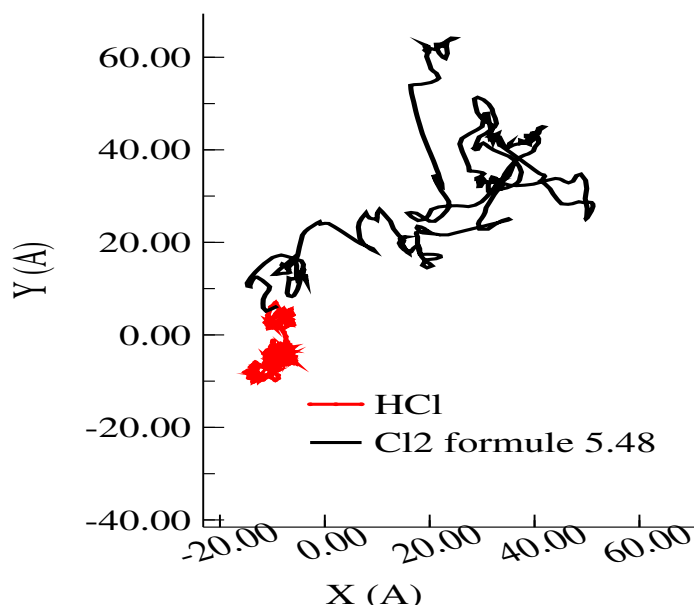


FIGURE 7.9 – Trajectoire dans le plan  $[xy]$  des molécules  $\text{Cl}_2$  (avec les deux types de surfaces de potentiel) et  $\text{HCl}$  à  $T=190$  K

première chose que nous pouvons voir sur ces figures est que la molécule de  $\text{Cl}_2$  semble désorber plusieurs fois au cours de la simulation. De plus, cette molécule parcourt une grande surface en  $x$  et  $y$ . La molécule de  $\text{HCl}$  nous servant de référence est une molécule qui forme une liaison plus forte avec la surface (expérimentalement  $33$  kJ/mol soit  $342$  meV environ [208]) que la molécule de  $\text{Cl}_2$  (expérimentalement  $27$  kJ/mol soit  $280$  meV environ [103]) du fait de la formation de deux liaisons hydrogène pour  $\text{HCl}$ . Il n'est donc pas étonnant de voir que cette molécule reste adsorbée sur la surface et qu'elle se déplace peu sur celle-ci en comparaison de  $\text{Cl}_2$ . Comme dans le cas de  $\text{HCl}$  l'énergie d'adsorption (tableau 7.3) de  $\text{Cl}_2$  obtenue lors de la simulation ( $139$  meV pour la formule 5.48) est plus faible que la valeur expérimentale.

La figure 7.10 montre le profil de densité pour la molécule de  $\text{Cl}_2$  adsorbée sur la glace. La forme de ce profil ressemble beaucoup à celui de  $\text{HCl}$  néanmoins on constate que le maximum de la courbe correspondant à  $\text{Cl}_2$  est décalé de  $0,3$  Å par rapport à celle

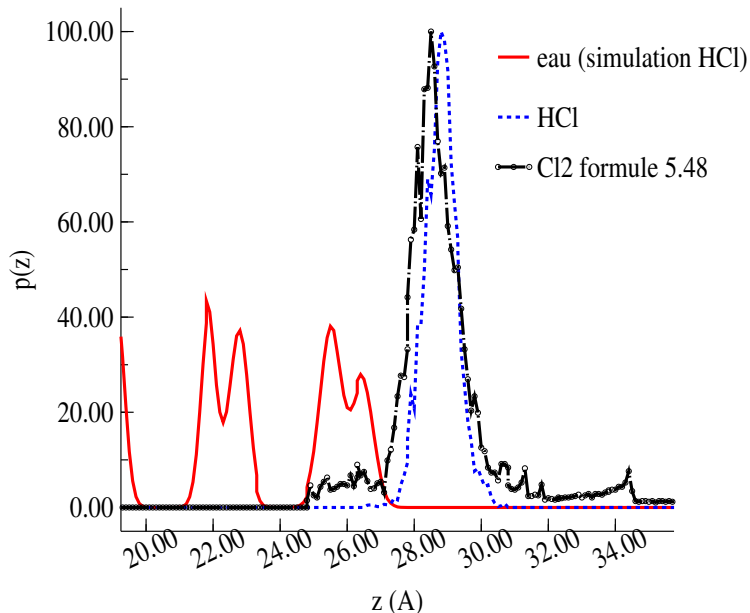


FIGURE 7.10 – Densité des molécules de polluant (HCl et  $Cl_2$ ) adsorbées sur la surface de glace

correspondant à HCl. Nous pouvons aussi remarquer que la courbe tend moins vite vers 0 vers les grandes valeurs de  $z$ . Ceci s'explique facilement par le fait que la molécule de  $Cl_2$  désorbe facilement. Sur la figure 7.8 nous pouvons voir que la molécule semblait incorporée dans le premier feuillet pendant un laps de temps relativement court. Ce résultat se retrouve sur le profil de densité où l'on peut constater que la densité de  $Cl_2$  n'est pas nulle au niveau du premier feuillet.

Si nous regardons les distributions radiales obtenues pour ce système (figure 7.13) nous pouvons observer que la molécule de  $Cl_2$  semble former une liaison avec une molécule d'eau. Si nous regardons la distribution radiale entre les atomes de chlore et les atomes d'oxygène nous pouvons voir qu'il se forme une liaison entre un atome d'oxygène d'une molécule d'eau et un chlore (figure 7.11). En revanche, contrairement à la simulation avec la molécule de HCl, il est très difficile de déterminer à partir de ces figures si la molécule forme ou non une liaison avec un ou plusieurs hydrogènes (figure 7.12). Mais au vue des

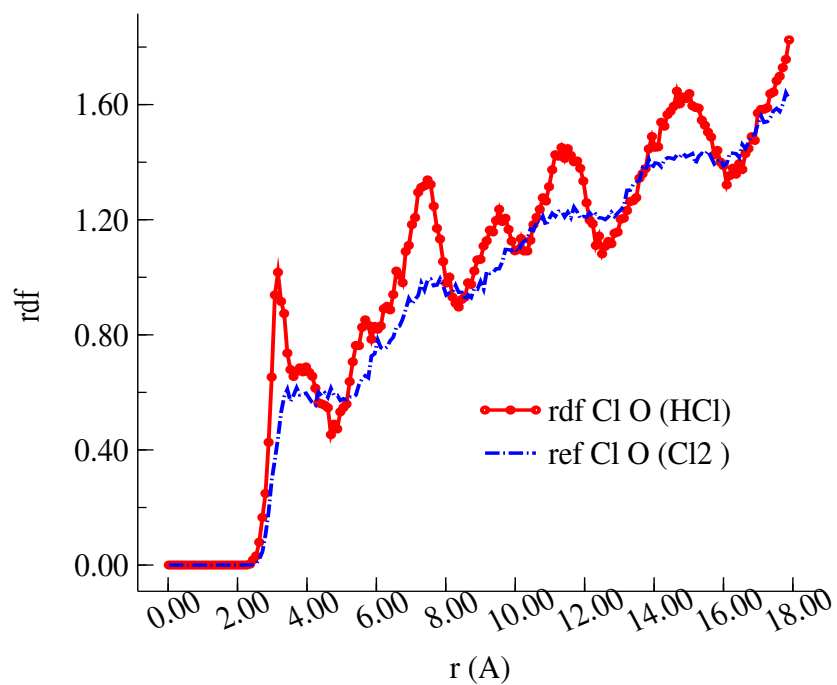


FIGURE 7.11 – Distribution radiale chlore oxygène

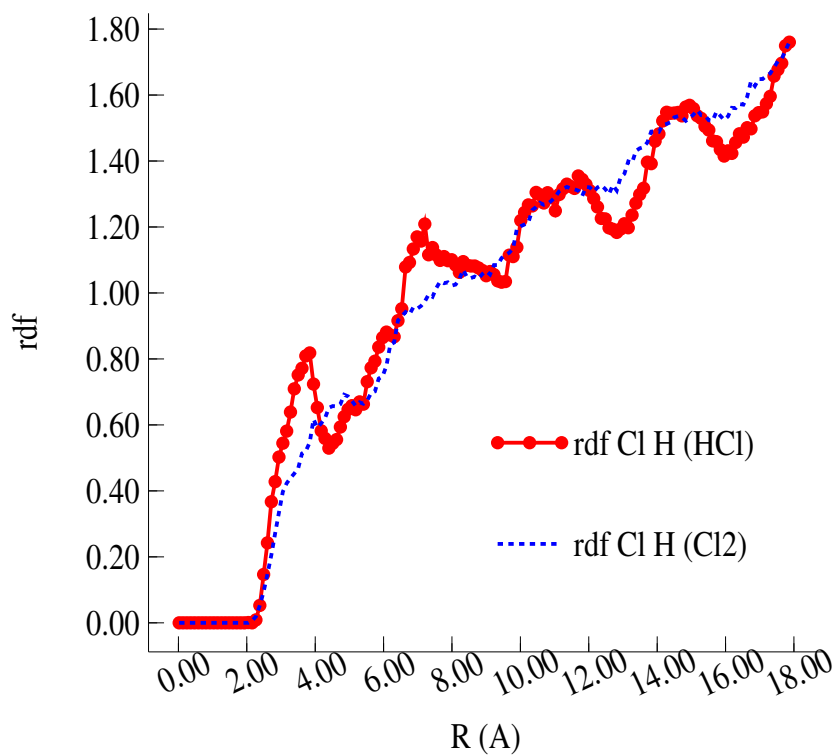


FIGURE 7.12 – Distribution radiale chlore hydrogène

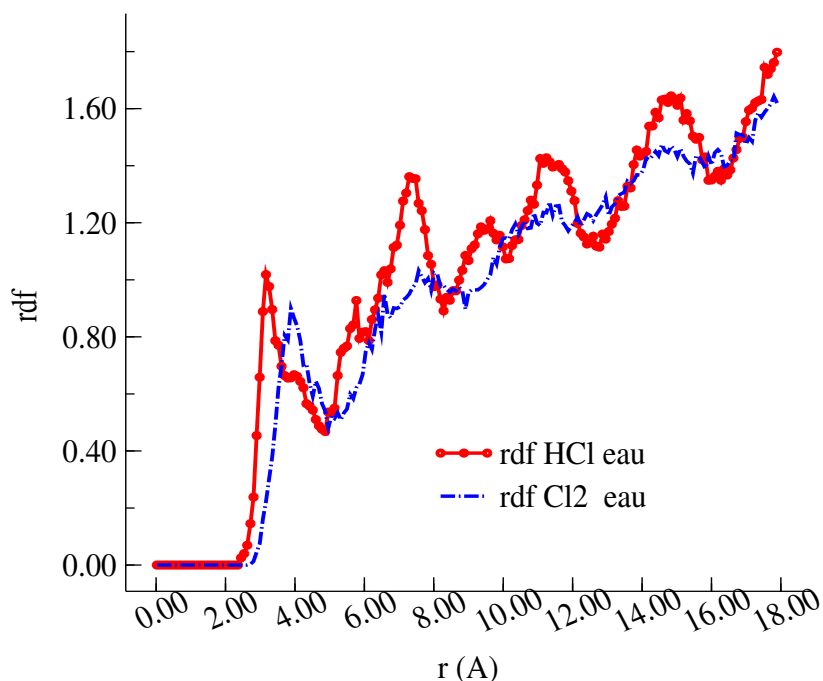


FIGURE 7.13 – Distribution radiale centre de masse de  $\text{Cl}_2$  centre de masse de  $\text{H}_2\text{O}$

distances correspondant au premier maximum de la courbe (au delà de 4 Å) il semble qu'il ne se forme pas de liaison de type hydrogène entre  $\text{Cl}_2$  et les hydrogènes accessibles à la surface de la glace.

Si nous nous intéressons à l'angle  $\theta$  formé par l'axe de la molécule adsorbée avec la normale à la surface (figure 7.14) nous pouvons constater que les deux angles les plus probables que nous obtenons sont d'environ  $82^\circ$  et  $97^\circ$ . Nous avons défini cet angle de façon à ce qu'un angle de  $0^\circ$  corresponde au cas où l'axe de la molécule est parallèle à la normale à la surface. La distribution que nous obtenons est très large car, comme la molécule est faiblement liée à la surface, elle peut facilement explorer un grand nombre de configurations différentes. En comparaison, la molécule de  $\text{HCl}$  adsorbée sur la surface de glace donnait une orientation préférentielle correspondant à une géométrie où l'axe de la molécule était inclinée par rapport à la normale à la surface de façon à ce que l'atome

d'hydrogène de HCl soit l'atome le plus près de la surface.

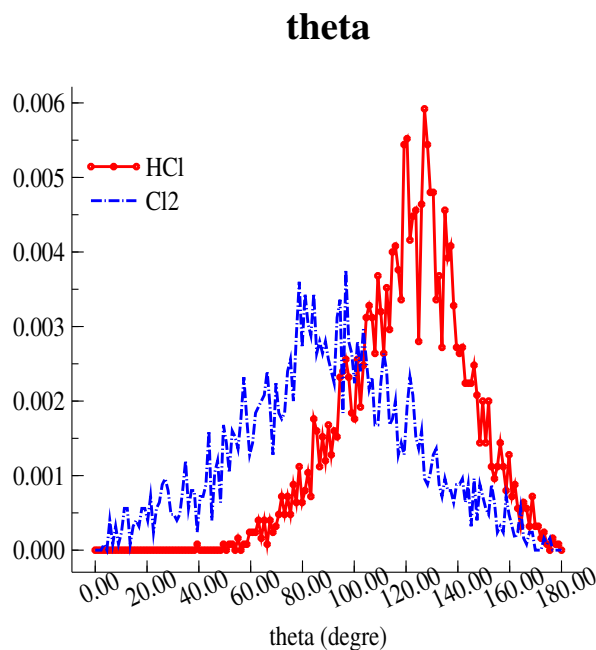


FIGURE 7.14 – Distribution angulaire pour l'angle  $\theta$

En conclusion nous pouvons dire qu'à 190 K la molécule de  $Cl_2$  est très mobile une fois adsorbée et faiblement liée à cette surface en comparaison avec une molécule comme HCl. L'étude de la géométrie d'adsorption nous montre que la molécule préfère deux orientations, dues à la symétrie du système, correspondant à une géométrie d'adsorption légèrement inclinée par rapport au plan formé par la surface de glace. Cette géométrie entre  $Cl_2$  et les molécules d'eau de la surface semble principalement résulter de l'interaction entre l'un des atomes de chlore et un atome d'hydrogène.

### 7.2.2 Adsorption à 235 K

Nous avons également étudié l'adsorption de  $Cl_2$  sur la glace pour une température de 235 K. À cette température la surface est beaucoup plus désordonnée (voir les courbes correspondant aux molécules d'eau sur la figure 7.16).

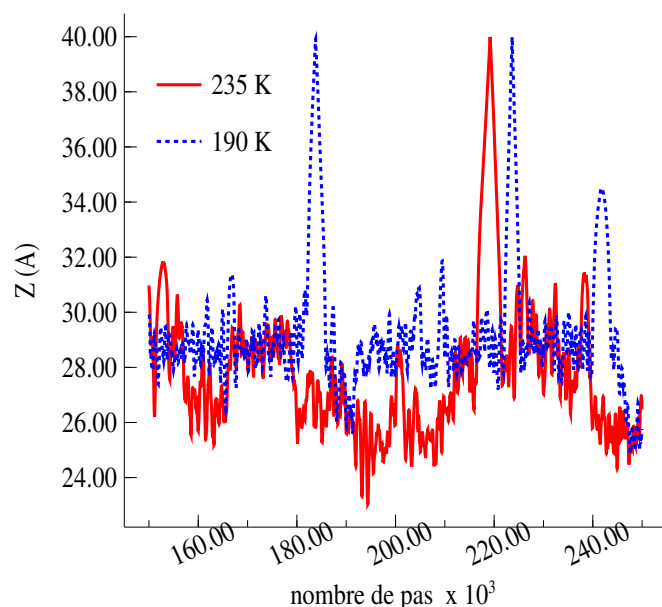


FIGURE 7.15 – Variation de la coordonnée de la molécule de  $\text{Cl}_2$  selon l'axe z au cours de la simulation à 235 K et 190 K

Les figures 7.15 à 7.20 nous montrent une comparaison entre les résultats obtenus pour la simulation à 235 K et celle à 190 K. Comme nous pouvons le voir sur la figure représentant la densité des molécules (figure 7.16), nous avons une fusion partielle de la surface de glace sur une épaisseur correspondant aux deux feuillets de glace les plus proches de la surface. Cette fonte de la surface permet la solvation de la molécule de  $\text{Cl}_2$  pendant une partie de la simulation. La courbe bleu, représentant la densité de la molécule de  $\text{Cl}_2$ , montre cette solvation. En effet on distingue deux pics différents. Le premier coïncide avec la simulation à 190 K et correspond à la molécule adsorbée à la surface. Le second est à peu près au même niveau que le pic représentant le premier feuillet de glace. On peut aussi voir cette solvation sur la figure 7.15 où la courbe rouge, correspondant à la simulation à 235 K, montre que la molécule descend plus profondément dans la boîte pour cette simulation que pour celle à 190 K. Nous constaterons un phénomène similaire pour l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  lorsqu'il y a un désordre important sur la surface dans le chapitre

8.

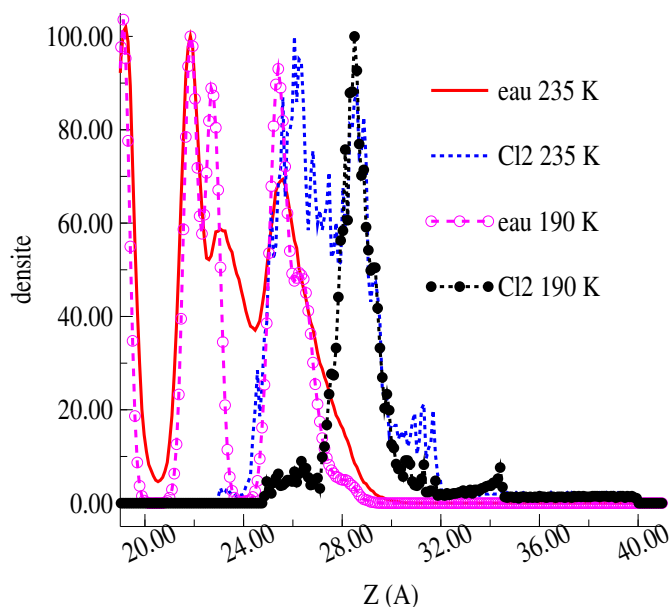
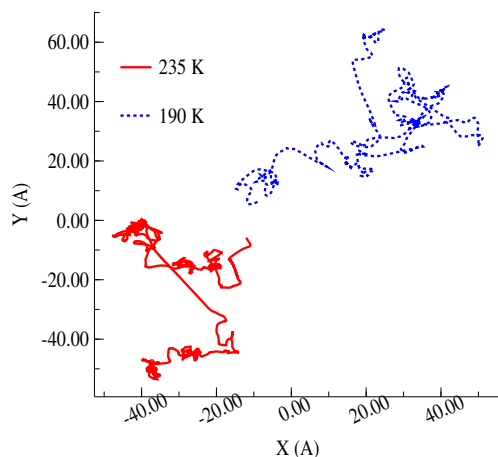


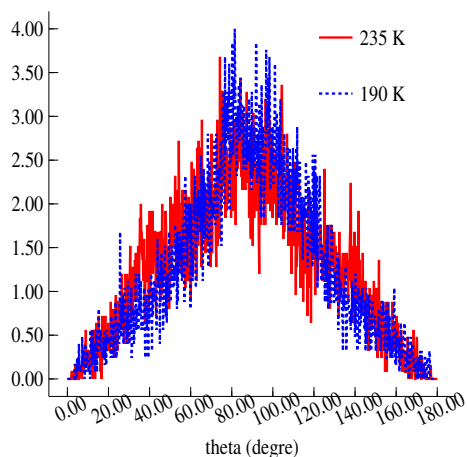
FIGURE 7.16 – Profil de densité de l'eau et de  $Cl_2$ , comparaison des résultats à 190 K et 235 K

Sur la figure 7.17 on peut voir que la trajectoire dans le plan  $[xy]$  à 235 K semble être un mélange de la trajectoire obtenue pour la simulation à 190 K et celle obtenue pour HCl. Pour une partie de la simulation la molécule semble se déplacer sur des distances assez importantes comme pour la simulation à 190 K. Mais certaines parties de la trajectoire semblent suggérer que la molécule est restée piégée sur une petite partie de la surface.

Si nous regardons l'angle d'adsorption de la molécule de  $Cl_2$  sur la surface (figure 7.18), nous pouvons voir que, comme pour la simulation à 190 K, nous avons deux maximums vers  $80^\circ$  et  $100^\circ$ . Néanmoins nous pouvons constater que, contrairement à la simulation à 190 K, le pic à  $80^\circ$  est légèrement plus haut que celui à  $100^\circ$ . L'angle que forme la molécule de  $Cl_2$  avec la normale à la surface est très proche de l'angle entre la normale à la surface et l'axe carbone-chlore qui sera observé pour l'étude de l'adsorption de  $CH_3Cl$  dans le chapitre 8. De plus nous pouvons voir que la courbe obtenue pour  $Cl_2$  est plus large

FIGURE 7.17 – Trajectoire dans le plan  $[xy]$  de la molécule de  $\text{Cl}_2$  à 235 K et 190 K

pour la gamme  $40^\circ$ - $140^\circ$  que celle correspondant à la simulation à 190 K.

FIGURE 7.18 – Distribution angulaire pour l'angle  $\theta$ 

Les distributions radiales obtenues pour la simulation à 235 K sont présentées dans les figures 7.19 et 7.20. On peut voir que, dans les deux cas, la courbe est plus haute et que le premier pic est légèrement décalé vers les distances les plus grandes par rapport à la simulation effectuée à 190 K. Néanmoins les conclusions restent les mêmes que celles que nous avons pu faire à 190 K.



En conclusion on peut constater que l'adsorption de la molécule de  $\text{Cl}_2$  sur la surface de glace à 235 K reste assez proche de celle à 190 K et avec une géométrie d'adsorption de la molécule de  $\text{Cl}_2$  légèrement inclinée par rapport à l'horizontale de façon à ce que la principale interaction ait lieu entre un atome d'oxygène de la surface et le chlore le plus proche de celle-ci. De plus, la présence d'un désordre important sur cette surface permet à la molécule de se solvater partiellement pendant des temps assez courts (de l'ordre d'une vingtaine de ps).

### 7.2.3 Conclusion

L'étude de la dynamique de la molécule de  $\text{Cl}_2$  sur la surface de glace nous a permis de mettre en évidence que la géométrie d'adsorption la plus probable est telle que l'axe de la molécule forme un angle d'environ  $80^\circ$  avec la normale à la surface. Dans cette géométrie,  $\text{Cl}_2$  semble principalement établir une liaison entre un atome de Chlore et un atome d'oxygène appartenant à une molécule d'eau de la surface. L'énergie d'interaction résultante entre  $\text{Cl}_2$  et la surface est faible en comparaison avec d'autres systèmes comme HCl-glace mais elle est du même ordre de grandeur que ce que nous allons observer pour  $\text{CH}_3\text{Cl}$  avec la glace. La faiblesse de cette interaction permet à la molécule d'avoir une certaine mobilité sur la surface comme nous avons pu le constater à 190 et 235 K.

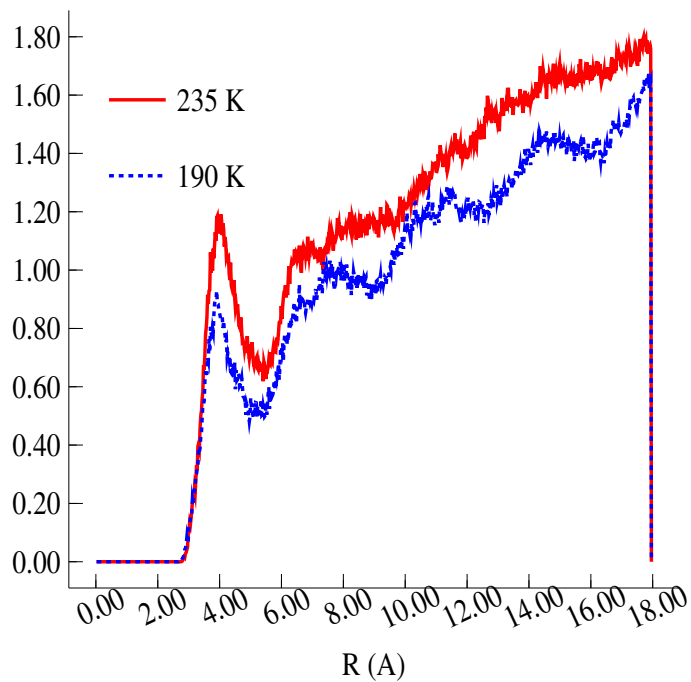


FIGURE 7.19 – Distribution radiale eau  $Cl_2$  à 190 et 235 K

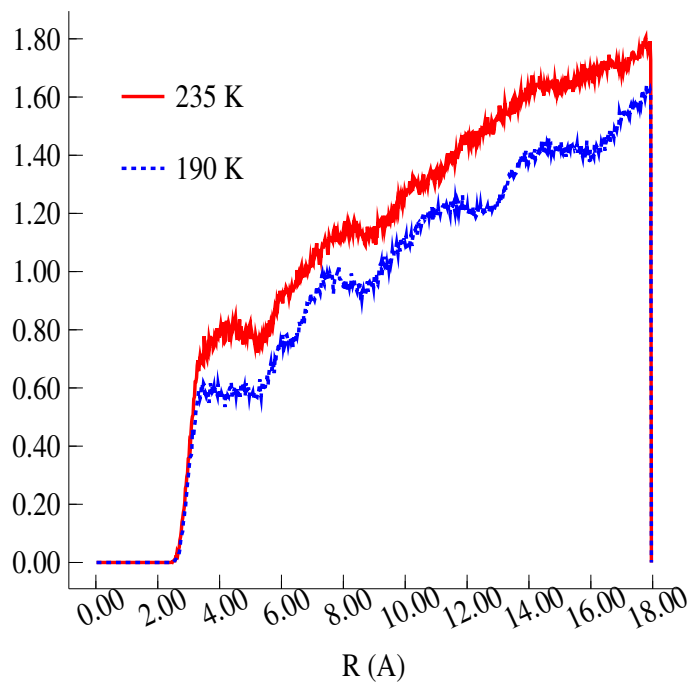


FIGURE 7.20 – Distribution radiale chlore oxygène à 190 et 235 K

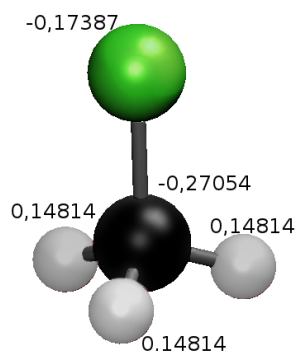
## Chapitre 8

# Étude de l'adsorption de $\text{CH}_3\text{Cl}$ sur la glace

Nous avons étudié l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur la glace à l'aide d'un logiciel commercial : GROMACS [155–158]. GROMACS est un logiciel de dynamique moléculaire initialement créé pour les systèmes biochimiques mais, de part sa capacité à calculer de façon extrêmement rapide des interactions non covalentes, il peut également être utilisé pour de gros systèmes non biologiques simples [170].

L'ensemble des calculs que nous avons effectués a été réalisés dans l'ensemble canonique NVT à 235 K. Dans un premier temps nous avons réalisé les simulations en gardant les molécules de polluant rigides. Trois géométries pour la molécule de polluant ont été testées. La première est construite à l'aide des paramètres intramoléculaires issus du champ de force AMBER (tableau 8.1, géométrie 1). La seconde est la structure optimisée au niveau MP2/6-32G\* avec le programme Gaussian utilisé pour l'étude de l'adsorption de la molécule sur l'eau liquide par Harper et al. [147] (tableau 8.1, géométrie 2). La dernière est une géométrie de référence issue de la base de données du NIST [209] (tableau 8.1, géométrie 3).

	Géométrie 1	Géométrie 2 [147]	Géométrie 3 [209]
Distance CH <sup>1</sup> (nm)	0,1093	0,10886	0,109404
Distance CH <sup>2</sup> (nm)	0,1093	0,10886	0,109417
Distance CH <sup>3</sup> (nm)	0,1093	0,10886	0,109403
Distance C···Cl (nm)	0,1786	0,177872	0,176422
Angle H <sup>1</sup> CH <sup>2</sup> (°)	114,361	110,03	108,993
Angle H <sup>1</sup> CH <sup>3</sup> (°)	114,361	110,03	109,002
Angle H <sup>1</sup> CCl (°)	105,930	108,907	109,946
Angle H <sup>2</sup> CH <sup>3</sup> (°)	109,551	110,03	108,994
Angle H <sup>2</sup> CCl (°)	105,930	108,907	109,942
Angle H <sup>3</sup> CCl (°)	105,930	108,907	109,938

TABLE 8.1 – Paramètres des géométries utilisées pour représenter CH<sub>3</sub>Cl

*Les charges sur les atomes sont données en unité de charge élémentaire  $e$*

FIGURE 8.1 – Molécule CH<sub>3</sub>Cl (géométrie 3 [209])

Nous avons testé l'adsorption sur deux types de faces de la glace hexagonale  $I_h$ . La face basale (0001) et la face prismatique (10 $\bar{1}$ 0). La figure 8.2 montre les vues de face et de profil d'un feuillet appartenant aux faces basale et prismatique. Pour ces deux simulations un vide faisant au moins deux fois la hauteur du bloc de glace a été placé dans la direction de l'axe  $z$  ou  $y$  en fonction de la face exposée et de l'orientation du bloc de glace dans la boîte de simulation. Les tailles des boîtes de simulation obtenues sont de 2.69 nm  $\times$  3.10 nm  $\times$  16.00 nm pour la face basale (2.69 nm  $\times$  3.10 nm  $\times$  5.2 nm avant l'ajout du vide) et de 2.69 nm  $\times$  3.65 nm  $\times$  19.00 nm pour la face prismatique (2.69 nm  $\times$  6.20 nm

$\times 3.65$  nm avant ajout du vide et  $2.69$  nm  $\times 19.00$  nm  $\times 3.65$  nm avant la rotation pour amener la face  $10\bar{1}0$  dans le plan  $[x,y]$ ). Ces deux boites contiennent respectivement 1344 et 1920 molécules d'eau placées dans 14 et 16 feuillets. Des conditions périodiques ont été appliquées dans toutes les directions.

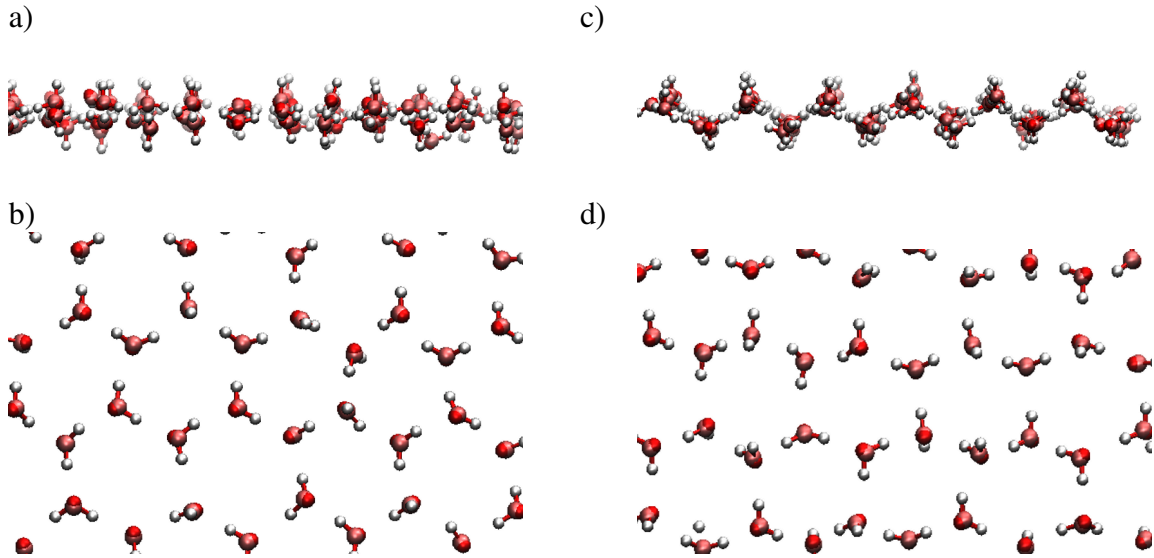


FIGURE 8.2 – Comparaison entre les vues de profil (a, c) et de face (b, d) d'un feuillet basal (a, b) et prismatique (c, d)

Pour la dynamique nous avons choisi d'utiliser la surface de potentiel correspondant aux équations 8.1.

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (8.1)$$

$$\epsilon_{ij} = (\epsilon_{ii}\epsilon_{jj})^{1/2}$$

$$V_e(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

	$q$ (e)	$\sigma$ (nm)	$\varepsilon$ (kJ/mol)
CH <sub>3</sub> Cl : C	-0,27054 <sup>a</sup>	0,33997 <sup>b</sup>	0,4577 <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> Cl : H	0,14814 <sup>a</sup>	0,24713 <sup>b</sup>	0,065689 <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> Cl : Cl	-0,17387 <sup>a</sup>	0,34709 <sup>b</sup>	1,1088 <sup>b</sup>
eau : O	0 <sup>c</sup>	0,031589 <sup>c</sup>	0,0774865 <sup>c</sup>
eau : H	0,5564 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>
eau : EP	-1,1128 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>	0 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Harper et al. [147], <sup>b</sup> champ de force AMBER [210–212], <sup>c</sup> modèle TIP4P/2005 [80]

TABLE 8.2 – Paramètres du potentiel utilisé pour l'interaction CH<sub>3</sub>Cl-H<sub>2</sub>O

Ce champ de force consiste en une contribution de type Lennard-Jones entre les atomes des molécules interagissant pour la partie dispersion répulsion et une interaction charge charge pour la partie électrostatique (équation 8.1). Dans ces équations  $\varepsilon$  correspond à la profondeur du puits de potentiel,  $\sigma$  est la distance pour laquelle la branche répulsive de la surface d'énergie potentielle prend la valeur 0 et  $q_i$  est la charge sur chaque site. Nous avons choisi d'utiliser le modèle TIP4P/2005 pour les molécules d'eau de la glace. Nous avons choisi de décrire CH<sub>3</sub>Cl par un modèle à cinq sites atomiques dont les paramètres sont les mêmes que ceux utilisés par Harper et al. [147] pour leur étude de CH<sub>3</sub>Cl sur l'eau liquide. La partie Lennard-Jones de la surface de potentiel utilise des paramètres issues du champ de force AMBER [210–212]. Pour la partie électrostatique nous avons choisi les charges partielles définies par Harper et al. [147]. Nous avons choisi d'utiliser la version non polarisable de la surface d'énergie potentielle. L'une des raisons est que le champ de force polarisable auquel nous avons accès pour cette molécule est conçu pour le programme AMBER et ne peut pas être utilisé directement et de manière simple avec le programme GROMACS. En effet, le calcul de la polarisation avec GROMACS demande l'ajout d'une particule "shell" aux atomes et/ou aux sites virtuels dont l'énergie doit être minimisée à chaque pas. La seconde raison est que nous utilisons un potentiel non polarisable pour la glace (TIP4P/2005). Lors du calcul, les différentes contributions de l'énergie potentielle ont été coupées à 0,9 nm. L'électrostatique a été calculée en utilisant la

méthode “PME-Switch” (méthode *Particle-mesh Ewald* [213,214] avec une fonction qui diminue la contribution jusqu’à zéro au niveau du rayon de coupure) et les forces de van der Waals ont été calculées grâce à la méthode “Shift” (l’interaction est progressivement amenée à zéro entre deux distances de coupure préalablement définies) proposée par le programme GROMACS [170].

Dans un second temps nous avons réalisé le même type de simulation en laissant la liaison Cl-C flexible. C’est à dire que nous avons lancé une simulation avec des molécules de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  flexibles où toutes les liaisons contenant un hydrogène étaient contraintes. Les raisons de ce choix seront expliquées dans la partie consacrée à la simulation flexible. L’algorithme utilisé pour appliquer les contraintes pour la molécule rigide est l’algorithme SHAKE. Dans le cas de la molécule flexible nous avons utilisé LINCS qui est un algorithme plus rapide et plus stable que SHAKE. Nous n’avons pas utilisé ce dernier algorithme pour la molécule rigide car il ne fonctionne pas lorsque l’on veut contraindre plusieurs angles. Les constantes de force utilisées pour décrire le potentiel intramoléculaire de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sont décrites dans le tableau 8.3.

Le calcul s’est déroulé en plusieurs étapes. Tout d’abord la boîte de glace a été amenée à la température de simulation en 50 ps. Les différents paliers de température utilisés sont 10, 100, 200, 210, 220 et 235 K pour une pression de 0 bar. Puis nous avons ajouté du vide et une ou deux molécules de polluant avant de lancer la dynamique. Les équations de Newton ont été résolues avec un algorithme leap-frog et des pas de temps de 0,001 ps pour les simulations avec deux molécules rigides. Pour ces simulations nous avons placé initialement une molécule de chaque côté des faces de la glace exposées au vide à plusieurs angströms de la surface. Ensuite, après avoir testé que l’augmentation du pas de temps ne modifiait pas les résultats, nous avons lancé une seconde simulation avec des pas de temps de 0,002 ps et une seule molécule rigide. Et enfin nous avons fait les simulations avec les molécules flexibles avec un pas de temps de 0,0001 ps. Pour l’analyse, les coordonnées

Liaison	$r$ (nm)	$k$ (kJ/mol/nm <sup>2</sup> )
$C - H^1$	0,109404	328425
$C - H^2$	0,109417	328425
$C - H^3$	0,109403	328425
$C - Cl$	0,176422	328425

Angle	$\theta$ (degré)	$k$ (kJ/mol/rad <sup>2</sup> )
$\widehat{H^1CH^2}$	108,993	39750
$\widehat{H^1CH^3}$	109,002	39750
$\widehat{H^1CCl}$	109,946	39750
$\widehat{H^2CH^3}$	108,994	39750
$\widehat{H^2CCl}$	109,942	39750
$\widehat{H^3CCl}$	109,938	39750

Dièdre	$\theta_1$ (degré)	$k_1$ (kJ/mol/rad <sup>2</sup> )	$\theta_2$ (degré)	$k_2$ (kJ/mol/rad <sup>2</sup> )
$\widehat{H^1CH^2H^3}$	-118,859	83608	-129,889	83608
$\widehat{H^1CH^2Cl}$	120,575	83608	116,268	83608
$\widehat{H^1CH^3Cl}$	-120,579	83608	-116,268	83608
$\widehat{ClCH^2H^3}$	120,566	83608	113,843	83608
$\widehat{H^3CClH^1}$	-120,007	83608	-121,841	83608

TABLE 8.3 – Paramètres pour le potentiel harmonique intramoléculaire de CH<sub>3</sub>Cl

ont été sauvegardées tous les 2000 pas. Pour les simulations rigides les 150-200 premières ps ont en général été exclues de l'analyse des angles et des nombres de coordinations. Cette période correspond à la période d'équilibration. Ces temps correspondent aussi en moyenne au temps mis par les molécules de CH<sub>3</sub>Cl présentes dans la phase gaz pour venir s'adsorber sur la surface de glace. Durant la même période l'énergie de la glace s'équilibre autour d'une valeur moyenne. La figure 8.3 illustre les variations d'énergie d'interaction eau-eau pour la simulation avec une molécule de CH<sub>3</sub>Cl dans la géométrie 1 sur la face basale. Sur ces figures nous voyons clairement que les deux composantes de l'énergie potentielle représentant l'interaction eau-eau, les interactions coulombienne et de Lennard-Jones, varient beaucoup dans les premiers instants de la simulation. Néanmoins leur somme sur ce court laps de temps donne une valeur moyenne semblable à celle que l'on obtient pour le reste de la simulation, soit -116 000 kJ/mol environ ou encore -86,3 kJ/mol par molécule d'eau (caractéristique de la formation de 4 liaisons Hydrogène).



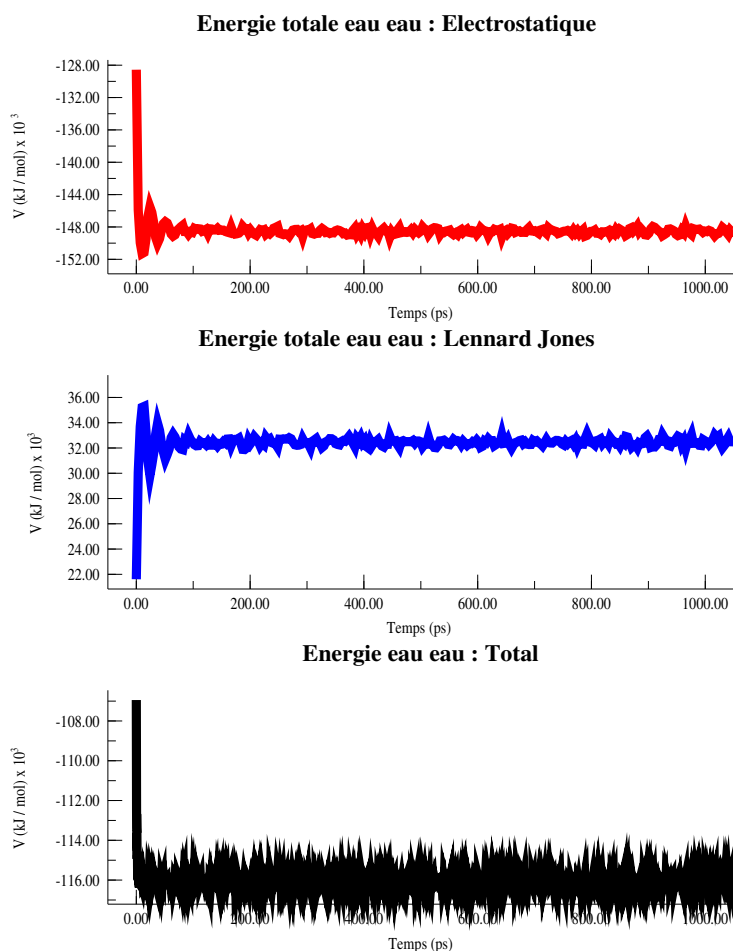


FIGURE 8.3 – Variations de l'énergie d'interaction eau-eau et de ses contributions électrostatique et Lennard-Jones pendant les 1000 premières ps de la simulation

## 8.1 Adsorption sur la face basale

### 8.1.1 Simulation avec deux molécules de $\text{CH}_3\text{Cl}$ rigides

Afin d'étudier l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur la face basale de la glace hexagonale nous avons lancé trois simulations de 5 ns avec 2 molécules de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (1 sur chaque face). Pour chaque simulation nous avons utilisé une géométrie différente pour la molécule de polluant. Les figures 8.4 a), b) et c) montrent les trajectoires des deux molécules en interaction avec la surface de glace pour les trois géométries. Sur ces courbes les pointillés noirs cor-

respondent au maximum des pics d'intensité de la densité en molécules d'eau. Au cours des simulations nous avons pu observer plusieurs désorptions des molécules CH<sub>3</sub>Cl et, à cause des conditions périodiques, nous avons pu observer deux molécules adsorbées sur la même face à plusieurs reprises mais sur des sites différents.

Ces figures nous montrent que la molécule de CH<sub>3</sub>Cl reste la plus grande partie de la simulation adsorbée sur la surface. En moyenne la molécule est adsorbée sur la surface environ 1,4 ns dans le cas de la géométrie 1, 2,3 ns pour la géométrie 2 et 1,9 ns pour la géométrie 3. Nous pouvons également constater que lorsqu'il y a un désordre important dans le premier feuillet la molécule peut venir s'incorporer au niveau du premier feuillet pendant un temps généralement assez court, une centaine de ps environ. Néanmoins nous avons relevé un cas pour la géométrie 2 où l'adsorption sur le second feuillet a duré 600 ps. L'étude des déplacements de la molécule de CH<sub>3</sub>Cl selon les axes x et y (figure 8.5) nous montre que la molécule parcourt toute la surface et ne semble pas figée au dessus d'une zone en particulier.

Les figures 8.6 correspondent aux profils de densité obtenus pour la durée totale de la simulation. Sur ces courbes le rouge correspond à la densité des atomes d'oxygène, le bleu à celle des atomes de carbone et le magenta aux atomes de chlore. Lorsque l'on regarde ces profils de densité pour le carbone et le chlore pour les 3 géométries, on remarque que le carbone est légèrement plus proche des pics correspondant aux atomes d'oxygène de l'eau que le chlore. Ceci laisse à penser que la molécule s'adsorbe de façon à ce que le groupement méthyle pointe vers la surface. Cette observation rejoint celle qui a été faite par Harper et al. [147] pour l'adsorption de CH<sub>3</sub>Cl sur l'eau liquide. Sur la figure 8.6 b) on peut voir une partie de la densité correspondant à la partie de la simulation où l'une des molécules est adsorbée dans une lacune du premier feuillet sur le pic correspondant à la densité du carbone entre 10 et 11 nm. En effet le pic observé semble être la combinaison de deux distributions différentes de type gaussiennes. Néanmoins on ne retrouve pas cette

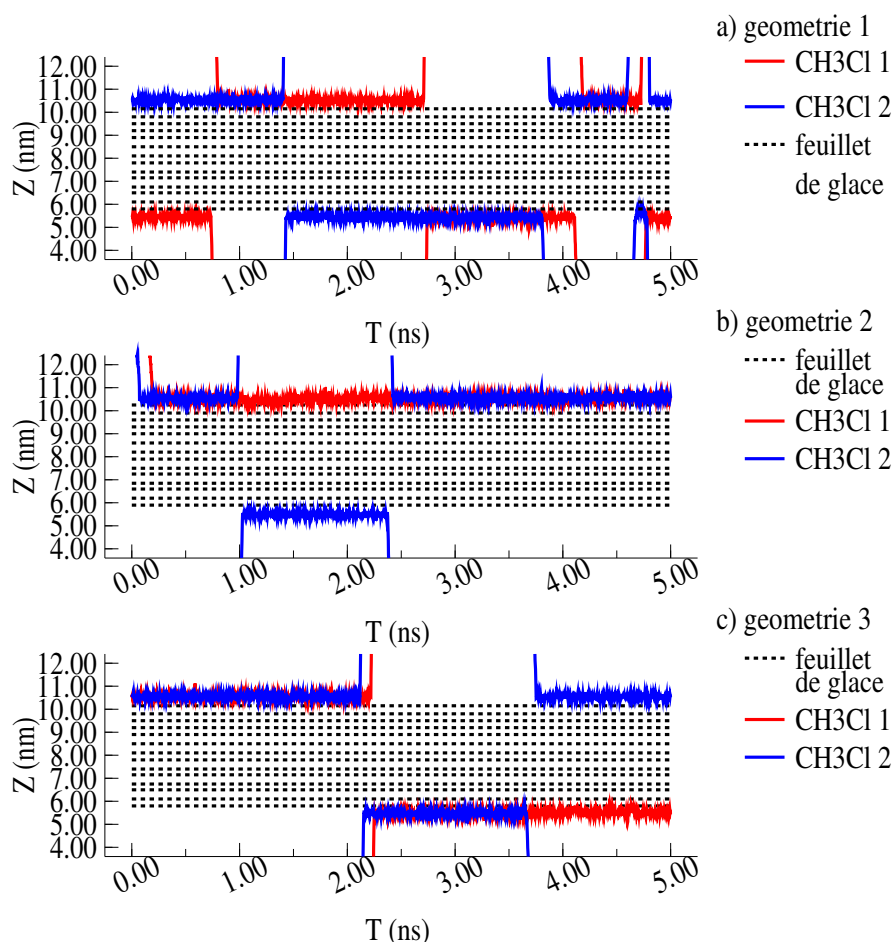


FIGURE 8.4 – Trajectoires de l'atome de carbone de chaque molécule  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur la face basale de la surface de glace à  $T=235\text{ K}$

observation sur le pic correspondant à la densité du chlore.

Les figures 8.7 montrent quelques exemples de configurations d'adsorption prises au cours de la simulation. Les figures 8.7 a) et b) montrent des géométries d'adsorption proches de celles correspondant au maximum des profils de densité de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  des figures 8.6 (c'est-à-dire la position en  $z$  la plus probable de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur la surface). Les figures 8.7 c) et d) montrent deux molécules adsorbées sur la même face dont une est adsorbée sur une partie de la surface où le désordre est un peu plus important. En effet sur la figure 8.7 c) on peut voir qu'au moins deux molécules d'eau se sont déplacées laissant la place

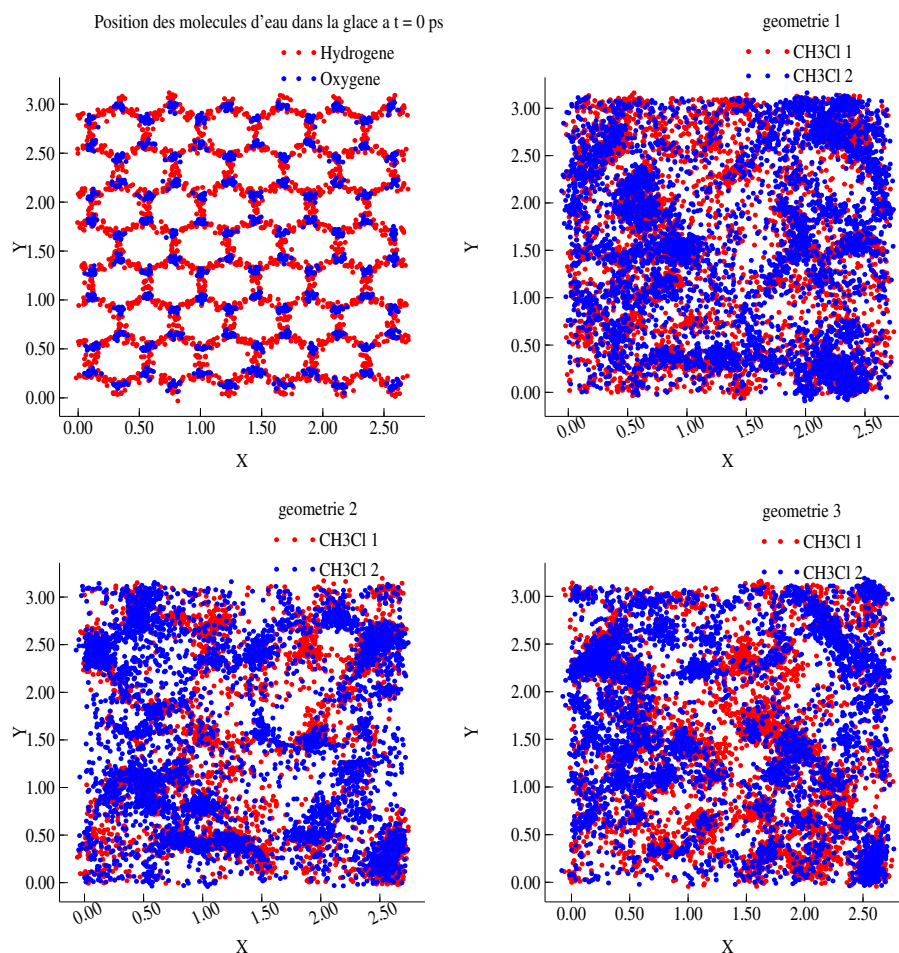
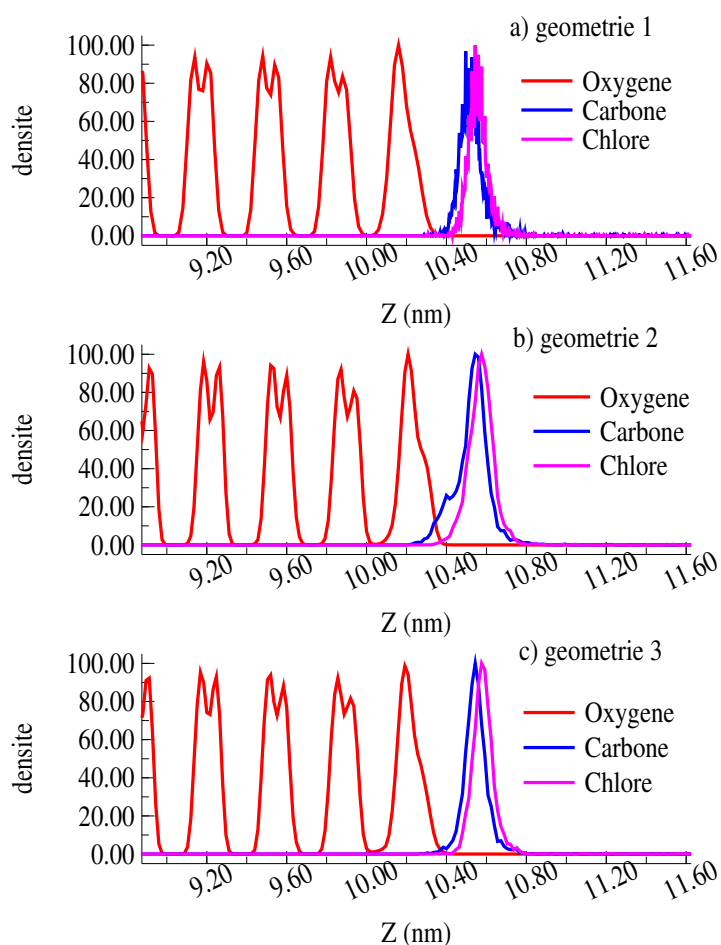


FIGURE 8.5 – Trajectoires des atomes de carbone des molécules de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  projetées sur le plan  $[x, y]$

à la molécule de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  pour venir s'adsorber dans la lacune ainsi formée dans le premier feuillet.

Afin de vérifier cette orientation nous avons étudié les angles formés par la liaison CCl avec l'axe  $z$  de la boîte de simulation qui est perpendiculaire à la surface (figure 8.9). Sur cette figure un angle de  $0^\circ$  correspond à une orientation où l'axe moléculaire de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  est perpendiculaire à la surface. Dans le cas où la molécule est placée entre 0 et 6 nm (face inférieure), c'est le chlore qui pointe vers la surface. Lorsque la molécule est placée entre 10 et 16 nm (face supérieure) cet angle de  $0^\circ$  correspond au cas où c'est

FIGURE 8.6 – Profil de densité pour  $\text{CH}_3\text{Cl}$  adsorbé sur la glace

le méthyle qui pointe vers la surface. Un angle de  $90^\circ$  correspond au cas où l'axe de la molécule est parallèle à la surface. Ces angles ont été étudiés uniquement sur les plages de temps où la molécule est effectivement adsorbée pour deux raisons : i) lorsque la molécule désorbe elle peut prendre n'importe quelle orientation qui ne sera donc pas représentative de l'interaction avec la surface. ii) en raison de la manière dont nous avons décrit les angles, qui fait que l'adsorption sur la face inférieure est l'image miroir de celle sur la face supérieure, et du fait que les molécules passent d'un côté à l'autre du bloc de glace au cours de la simulation, la moyenne de l'angle d'adsorption sur toute la simulation donne

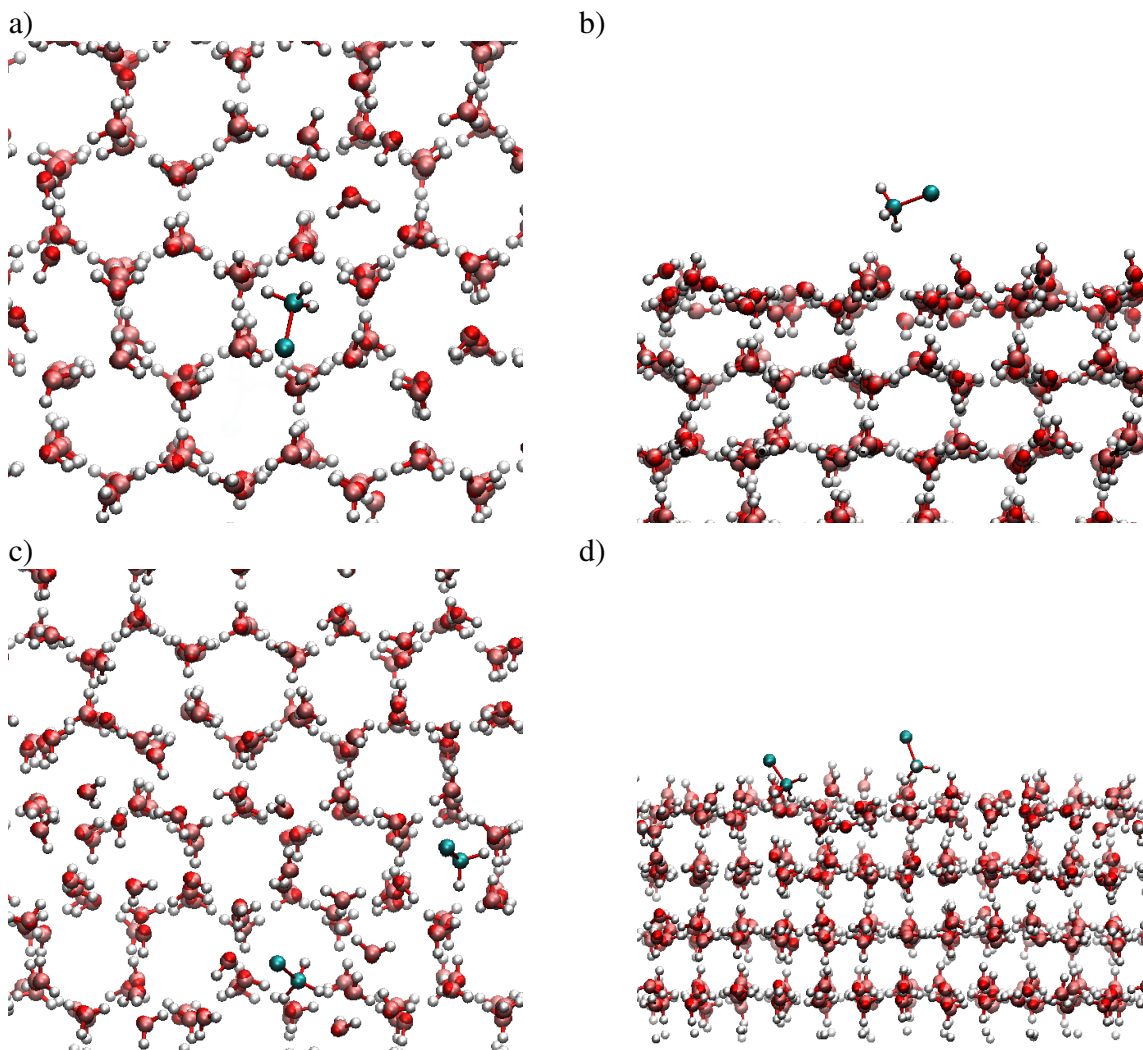
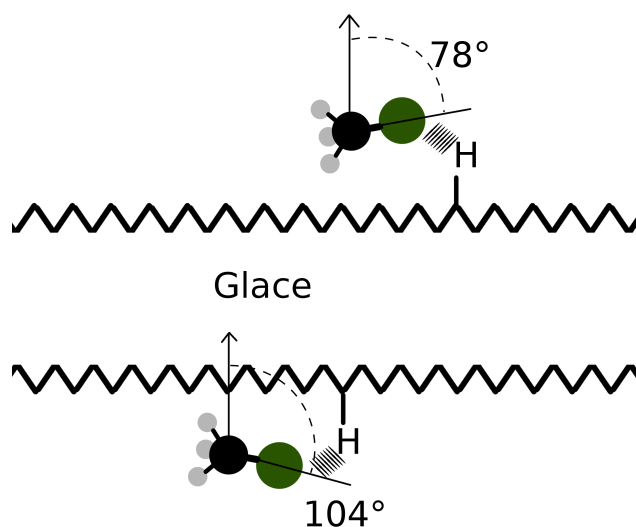


FIGURE 8.7 – Vues de dessus et de profil de quelques configurations issues des simulations de 2  $\text{CH}_3\text{Cl}$  adsorbés sur la surface de glace (géométrie 1)

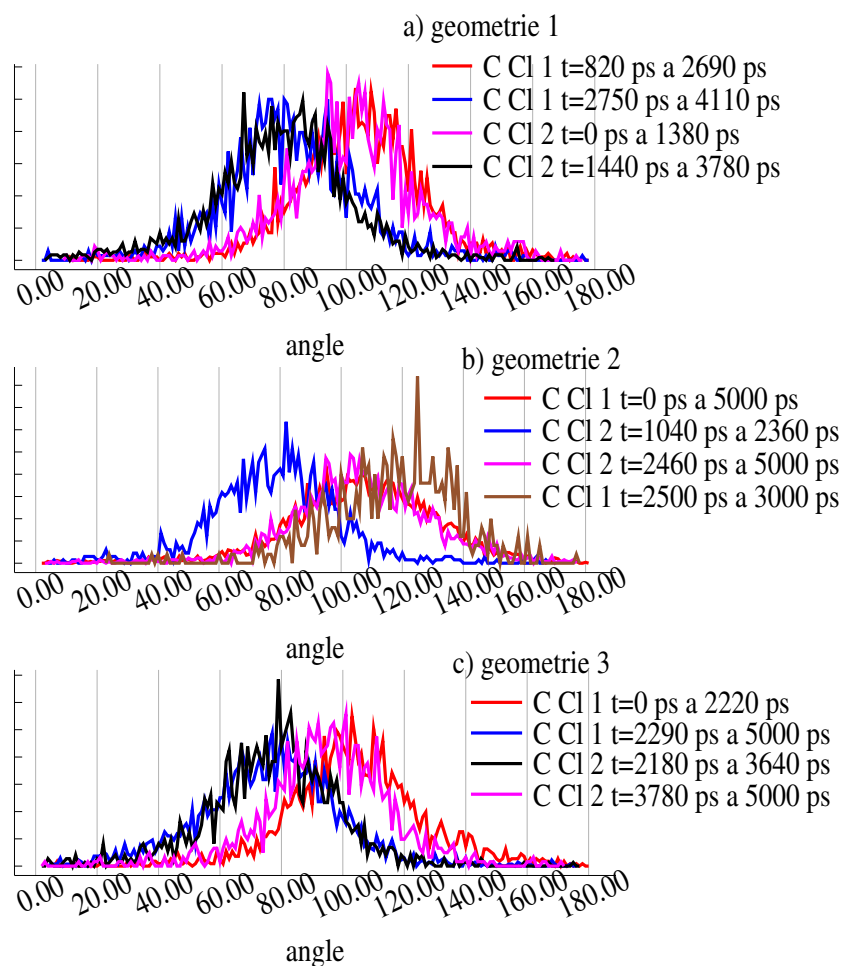
de manière artificielle un angle de  $90^\circ$ .

Les angles que nous obtenons pour les trois géométries ont des valeurs très proches les unes des autres. Lorsque la molécule est adsorbée sur la face supérieure (courbes noires et bleus de la figure 8.9) du morceau de glace l'angle moyen que l'on obtient est de  $79^\circ$  pour la géométrie 1,  $78^\circ$  pour la géométrie 2 et  $77^\circ$  pour la géométrie 3. Lorsque l'on est sur la face inférieure (courbes rouge et magenta) les angles obtenues pour les trois géométries sont respectivement  $99^\circ$ ,  $104^\circ$  et  $101^\circ$ . Ces angles correspondent bien à des

FIGURE 8.8 – Schéma simplifié de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur la glace

orientations similaires c'est-à-dire une géométrie d'adsorption où le groupement méthyle de la molécule pointe légèrement vers la surface (figure 8.8). Néanmoins, comme ces angles sont très proches des  $90^\circ$ , nous pouvons dire qu'en moyenne l'axe moléculaire C-Cl est presque parallèle à la surface. En regardant les figures 8.7 on peut supposer que cette inclinaison particulière viendrait du fait que le chlore interagirait avec une liaison O-H pendante alors que le groupe méthyle interagirait avec un ou plusieurs atomes d'oxygène pendants. Lorsque la molécule est adsorbée dans le premier feuillet il est difficile de déterminer l'angle car la molécule reste piégée pendant un temps relativement court. Néanmoins si on se fie au cas où l'adsorption a été la plus longue (courbe terre de Sienne sur la figure 8.7 b) il semble que l'angle obtenu (qui semble tendre vers environ  $120^\circ$ ) soit plus éloigné d'une configuration horizontale que lorsque la molécule reste en surface. Dans ce cas précis l'axe moléculaire est davantage incliné que lorsque la molécule reste en surface.

Pour déterminer le type d'interaction mis en œuvre lors de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur la surface nous avons également étudié les nombres de coordinations  $n_c$  des atomes de chlore et de carbone sur la durée totale de la simulation. Pour déterminer ce nombre nous avons

FIGURE 8.9 – Orientation de la molécule de CH<sub>3</sub>Cl à l'interface air glace

tracé la distribution radiale ainsi que l'intégrale de la moyenne du nombre de particules présentes pour une distance inférieure à  $r$  (appelé "*cumulative number rdf*" en anglais). Ces courbes sont tracées sur la figure 8.10. Le nombre de coordination lu sur ces courbes correspond à la valeur de l'asymptote horizontale du premier "plateau" apparaissant sur la courbe "*cumulative number rdf*". Une autre méthode pour déterminer ce nombre consiste à déterminer la valeur  $r$  du premier minimum suivant le premier maximum sur la courbe de distribution radiale et de lire la valeur correspondante sur la courbe "*cumulative number rdf*". Pour l'atome de chlore il semble que sa coordination avec les atomes d'hydrogène



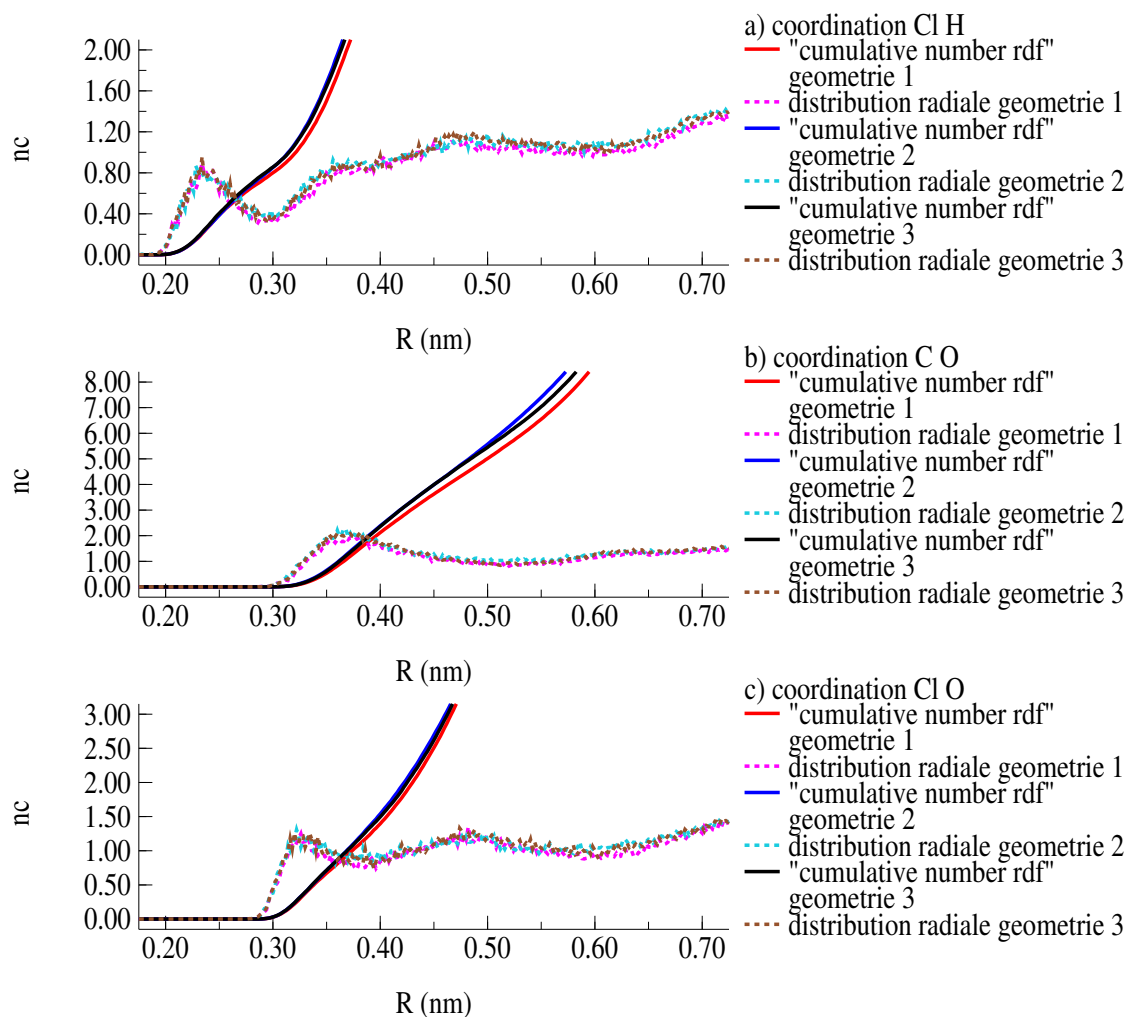


FIGURE 8.10 – Fonction de distribution radiale et “*cumulative number rdf*” servant à définir le nombre de coordination  $n_c$  pour les atomes de chlore et de carbone issus de la simulation avec 2 CH<sub>3</sub>Cl adsorbés sur la glace

donne un chiffre compris entre 0,7 et 0,9. Pour le couple Cl-O, le nombre de coordination varie entre 1 et 1,5. Pour le carbone sa coordination avec les atomes d'oxygène nous donne à peu près 6. Ces chiffres semblent confirmer que le chlore se lie préférentiellement avec un hydrogène porté par une molécule d'eau alors que le groupement méthyle interagit avec les atomes d'oxygène de la surface. La différence entre les géométries reste faible. On constate que c'est à longue distance que les courbes s'écartent légèrement les unes des autres.

À l'aide du logiciel GROMACS nous pouvons avoir accès à la décomposition de l'énergie potentielle du système. Cette décomposition nous permet d'obtenir une estimation de l'énergie d'interaction entre CH<sub>3</sub>Cl et la surface de glace (courbes bleues des figures 8.11 a, b et c et tableau 8.4). Pour la géométrie 1 (figure 8.11 a) l'énergie moyenne d'interaction par molécule de CH<sub>3</sub>Cl est d'environ -13,2 kJ/mol. Pour la géométrie 2, figure 8.11 b, elle est de -14,6 kJ/mol et pour la géométrie 3, figure 8.11 c, elle est de -14,5 kJ/mol. Ces énergies sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Dozova et al. [139] et par Kryachko et Zeegers-huyskens [138] pour le dimère CH<sub>3</sub>Cl(H<sub>2</sub>O) et par Dozova et al. [140] pour le trimère CH<sub>3</sub>Cl(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>. Ce sont des énergies un peu faibles pour une adsorption sur la surface. Cela peut être dû au fait que nous ayons mis le *cut-off* à une distance de 9 Å coupant ainsi artificiellement une partie des énergies d'interaction. En effet une distance de *cut-off* de 9 Å correspond à la distance séparant le carbone des atomes des molécules d'eau situées dans le deuxième feuillet du morceau de glace à la verticale de la molécule de polluant.

La méthode que nous avons utilisée pour calculer l'énergie électrostatique nous permet uniquement d'obtenir l'énergie à courte portée ("short range" SR). Afin d'obtenir une estimation de l'énergie à longue portée ("long range" LR) nous avons relancé une simulation de quelques centaines de picosecondes (200 ps pour les géométrie 1 et 2 et 400 ps pour la géométrie 3) en utilisant la méthode "*cut-off*", qui fait partie des méthodes utilisables

E (kJ/mol)	CH <sub>3</sub> Cl-CH <sub>3</sub> Cl			CH <sub>3</sub> Cl glace/2		
	minimum	maximum	moyenne	minimum	maximum	moyenne
Géométrie 1	-5,05	1,38	-0,09	-22,86	-0,24	-13,21
Géométrie 2	-6,06	4,65	-0,18	-26,01	0,0032	-14,67
Géométrie 3	-5,65	5,52	-0,17	-24,65	-0,88	-14,54

TABLE 8.4 – Énergies d'interaction CH<sub>3</sub>Cl-glace (par molécule de CH<sub>3</sub>Cl) et CH<sub>3</sub>Cl-CH<sub>3</sub>Cl

dans GROMACS, pour calculer les interactions électrostatiques. Pour cette nouvelle simulation nous avons utilisé comme géométrie initiale la géométrie finale obtenue après 5 ns de simulation avec la méthode précédente. Pour ces simulations nous avons dû augmenter la distance de *cut-off* de l'électrostatique à 13 angströms. Cette distance correspond à peu près à la distance qui sépare le carbone de la molécule de CH<sub>3</sub>Cl adsorbée sur la surface des atomes de la molécule d'eau située à la verticale de la molécule de polluant dans le troisième feuillet du morceau de glace.

Pour 2 molécules adsorbées (kJ/mol)	minimum	maximum	moyenne
Coulomb courte portée (SR)	-62,3	-0,502	-35,8
Lennard-Jones à courte portée (SR)	-22,7	3,65	-13
Coulomb à longue portée (LR)	-6,83	6,92	0,579
Total	-69,4	-12,5	-48,2

Par molécule adsorbée (kJ/mol)	minimum	maximum	moyenne
Coulomb courte portée (SR)	-31,15	-0,251	-17,9
Lennard-Jones à courte portée (SR)	-11,35	1,825	-6,5
Coulomb à longue portée (LR)	-3,415	3,46	0,2895
Total	-34,7	-6,25	-24,1

TABLE 8.5 – Décomposition de l'énergie d'interaction CH<sub>3</sub>Cl-glace à longue portée et à courte portée calculée avec l'option "*cut-off*" pour l'électrostatique (durée de la simulation 400 ps)

Malgré la brièveté des simulations, comparée aux simulations précédentes, nous avons observé une désorption de l'une des molécules pour la géométrie 2. Les trois géométries donnant des résultats similaires, nous ne présenterons que les résultats pour la géométrie

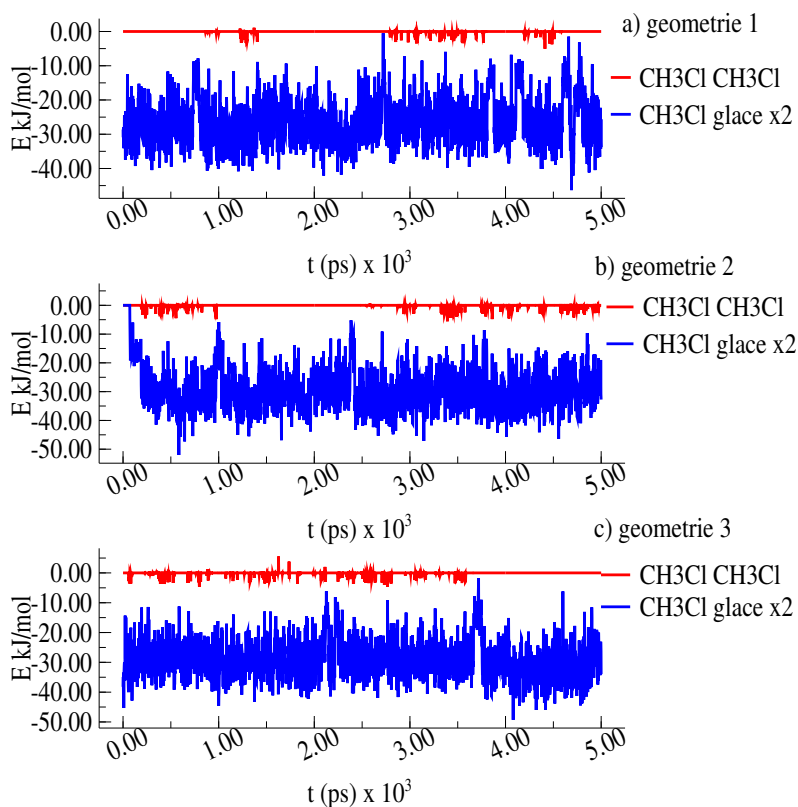


FIGURE 8.11 – Énergies d’interaction de 2  $\text{CH}_3\text{Cl}$  avec la glace et énergies d’interaction  $\text{CH}_3\text{Cl}-\text{CH}_3\text{Cl}$

3. Ces résultats sont présentés dans la figure 8.12 et le tableau 8.5. Le tableau 8.6 donne la décomposition de l’énergie d’interaction pour la géométrie 3 calculée avec la méthode “PME-Switch”.

La première chose que nous pouvons constater est que le changement de méthode et de distance de *cut-off* donne une contribution de l’énergie électrostatique environ deux fois plus forte que celle calculée initialement avec la méthode “PME-Switch”. Pour déterminer si le changement de distance de *cut-off* était à l’origine de cette différence en énergie nous avons relancé une simulation de 50 ps pour la géométrie 3 avec l’option “PME-Switch” pour le calcul de l’électrostatique et avec un rayon de *cut-off* de 12 Å pour cette contribution. Nous avons utilisé cette distance et non 13 Å car les contraintes imposées

par cette méthode de calcul nous impose de prendre une distance inférieure à celle utilisée pour établir la liste de voisin. Même si cette simulation est très courte elle nous permet de constater que comme nous l'imaginions une partie de l'énergie d'interaction a été coupée. La différence d'énergie obtenue entre les calculs où le *cut-off* est à 9 Å et ceux où il est à 12 Å est d'environ 11 kJ/mol. Les énergies obtenues lors de ce nouveau calcul (tableau 8.6) sont beaucoup plus proches mais restent néanmoins inférieures à celles obtenues avec la méthode “*cut-off*”. On peut alors supposer que l'énergie d'adsorption de CH<sub>3</sub>Cl sur la glace doit être entre la valeur obtenue pour la simulation avec “PME-Switch” et un *cut-off* de 9 Å et celle obtenue pour la simulation avec “*cut-off*” et un *cut-off* de 13 Å ; soit une vingtaine de kJ/mol environ.

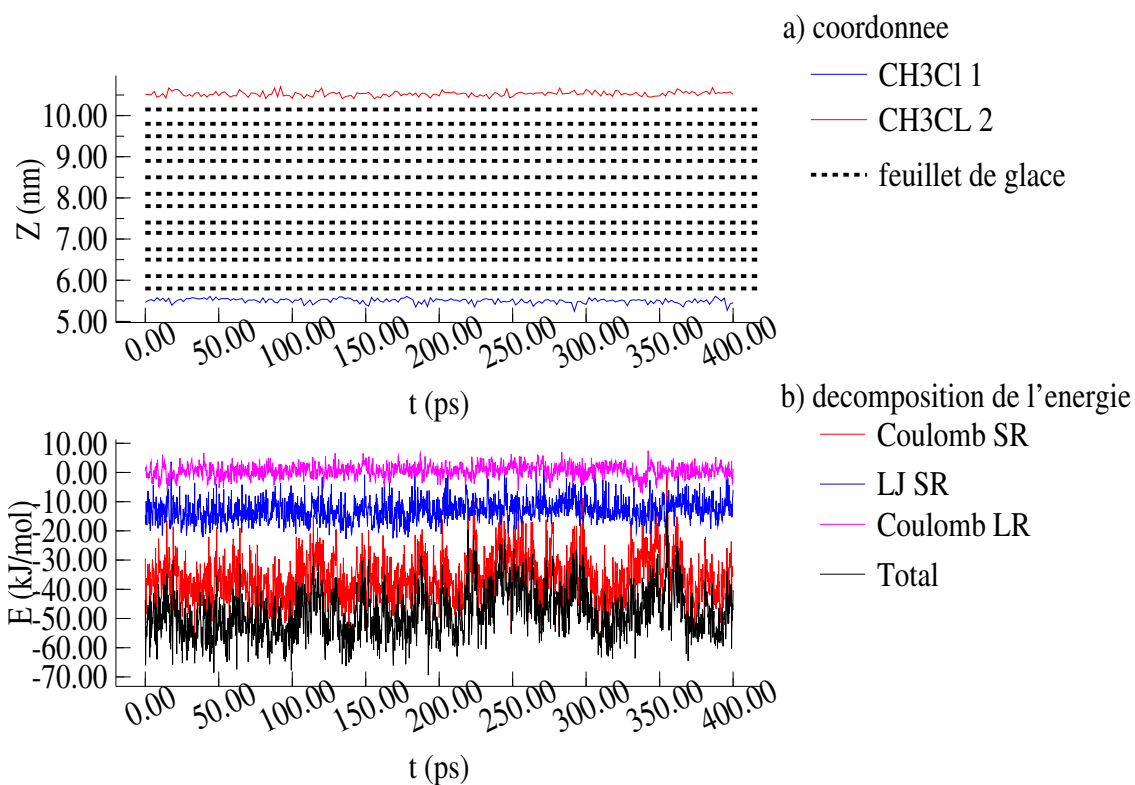


FIGURE 8.12 – Variation de la coordonnée z du carbone de CH<sub>3</sub>Cl (a) et des contributions de l'énergie d'interaction CH<sub>3</sub>Cl-glace (b)

En second lieu nous pouvons voir sur le tableau 8.5 que sur la totalité de la simulation

l'énergie à longue portée est faible et varie entre -6,8 et 6,9 kJ/mol. Les valeurs extrêmes que prend l'énergie d'interaction à longue portée reste faibles en comparaison de l'énergie à courte portée. On peut donc supposer que les interactions au delà de 1,3 nm sont bien négligeables.

Pour 2 molécules adsorbées (kJ/mol)	<i>cut-off</i> à 9 Å			<i>cut-off</i> à 12 Å		
	minimum	maximum	moyenne	minimum	maximum	moyenne
Coulomb courte portée (SR)	-38	1,41	-17	-42,8	-14,6	-28,5
Lennard-Jones à courte portée (SR)	-27,3	13,3	-12	-23,5	18,7	-14,3
Total	-38	-1,76	-28,3	-57,8	-30,1	-42,8

Par molécule adsorbée (kJ/mol)	<i>cut-off</i> à 9 Å			<i>cut-off</i> à 12 Å		
	minimum	maximum	moyenne	minimum	maximum	moyenne
Coulomb courte porté (SR)	-19	0,705	-8,5	-21,4	-7,3	-14,25
Lennard-Jones à courte portée (SR)	-13,65	6,65	-6	-11,75	9,35	-7,15
Total	-19	-0,88	-14,15	-28,9	-15,05	-21,4

TABLE 8.6 – Décomposition de l'énergie à longue et à courte portée calculée avec l'option "PME-Switch" pour l'électrostatique

Pour toutes les simulations que nous avons réalisées jusqu'à présent les trois géométries que nous avons considérées donnent des énergies et géométries d'adsorption très proches les unes des autres. De plus ces résultats semblent cohérents avec les structures trouvées dans la littérature sur les interactions entre CH<sub>3</sub>Cl et une ou deux molécules d'eau ou avec de l'eau liquide malgré le fait que l'énergie d'interaction ait été légèrement sous-estimée.

Sur les figures 8.11 nous avons également tracé l'énergie d'interaction CH<sub>3</sub>Cl-CH<sub>3</sub>Cl (courbes rouges). En effectuant une comparaisons avec la figure 8.4 qui représente la trajectoire en z de la molécule nous pouvons remarquer que cette interaction n'est pas constante lorsque les deux molécules sont sur la même face du bloc de glace. De plus l'énergie correspondante, quand elle existe, est faible (entre 5 et 6 kJ/mol) et la moyenne de cette

interaction sur la durée totale des simulations est quasiment nulle et ce pour toutes les simulations.

### 8.1.2 Simulation avec une seule molécule de CH<sub>3</sub>Cl rigide

Pour vérifier que la présence de deux chlorure de méthyle sur une même face, et donc l'interaction entre les deux molécules de polluant, ne perturbait pas les résultats nous avons fait une autre simulation avec une seule molécule de CH<sub>3</sub>Cl à la même température (235 K). Les simulations ont été réalisées pour les trois géométries. Comme pour les simulations avec deux molécules les résultats que nous avons obtenus sont semblables pour les trois géométries. Nous ne présenterons donc que la géométrie 1 dans les figures 8.13, 8.14 et 8.15. Comme lors de la simulation avec deux molécules nous observons des désorptions (figure 8.13) plus nombreuses pour la géométrie 1 que pour les deux autres géométries. Ceci peut s'expliquer par le fait que pour la géométrie 1 la distance carbone chlore est la plus grande. Les temps de résidence moyens sont environ de 1,3 ns, 2,2 ns et 1,5 ns pour les géométrie 1, 2 et 3 respectivement. Nous observons également qu'à nouveau la molécule s'incorpore quelquefois au niveau du premier feuillet pendant de très courte période. Comme précédemment les courbes de densité (figure 8.14) montrent que le chlore est légèrement plus éloigné de la surface que le carbone.

Les figures 8.14 représentent les angles obtenus pour cette nouvelle série de simulation. A nouveau les angles obtenus sont d'environ 79° pour les molécules adsorbées sur la face supérieure du morceau de glace et d'environ 102° pour les molécules adsorbées sur la face inférieure. Il semble donc qu'une éventuelle interaction entre les deux molécules de CH<sub>3</sub>Cl sur une courte période de temps, comme cela est le cas pour la série de simulation avec deux molécules, ne change pas la géométrie d'adsorption de CH<sub>3</sub>Cl sur la surface basale de la glace. De même, les nombres de coordination, respectivement 0,8 et 6 pour les interactions Cl-H et C-O (figure 8.16), obtenus sont semblables à ceux issus de la figure

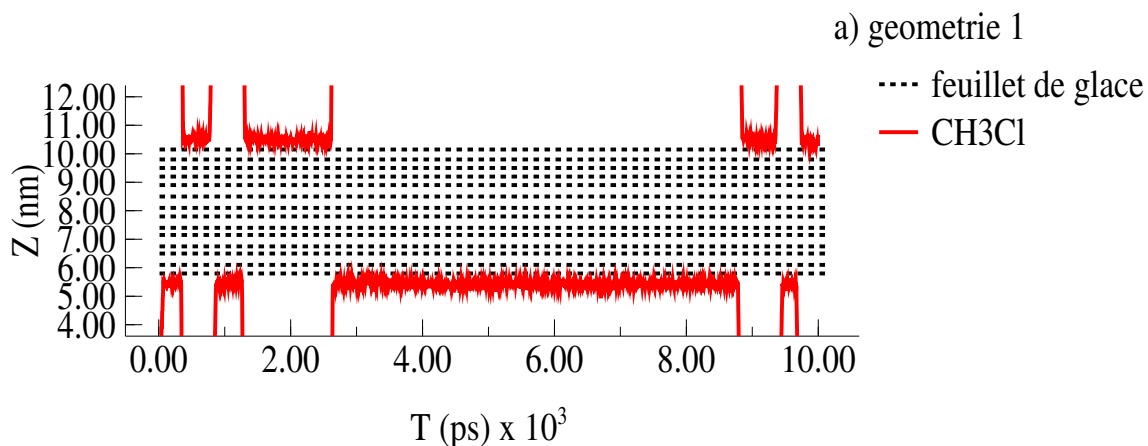


FIGURE 8.13 – Trajectoire de l'atome de carbone d'une seule molécule (géométrie 1) adsorbée sur la surface de glace

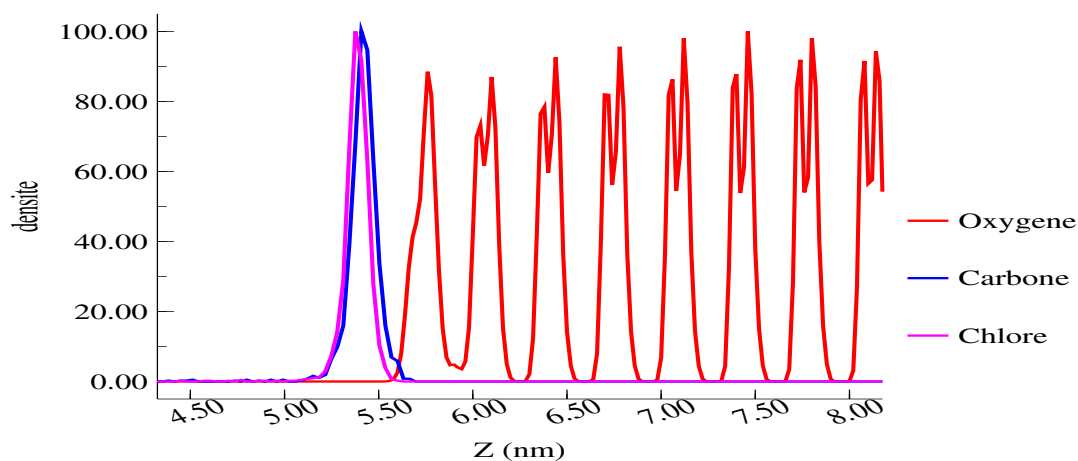


FIGURE 8.14 – Profils de densité pour une seule molécule de CH<sub>3</sub>Cl (géométrie 1) adsorbée sur la glace

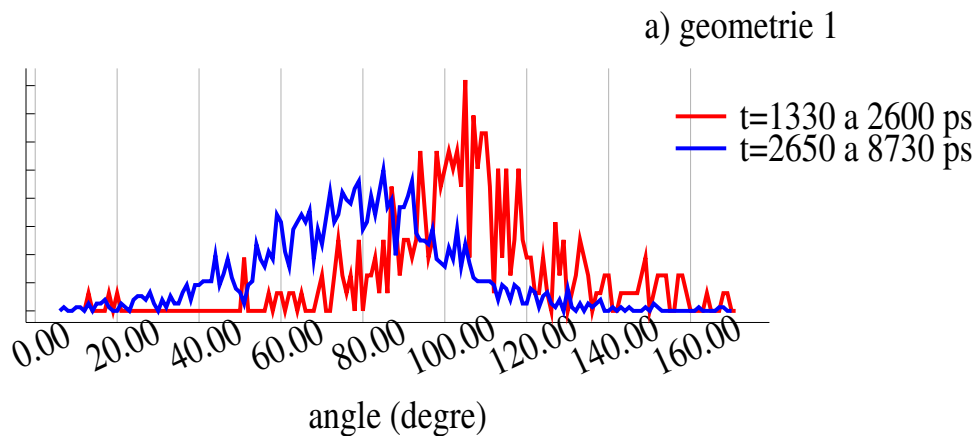


FIGURE 8.15 – Orientation de la molécule CH<sub>3</sub>Cl (géométrie 1) adsorbée à la surface de la glace pour la simulation avec une seule molécule adsorbée à la surface



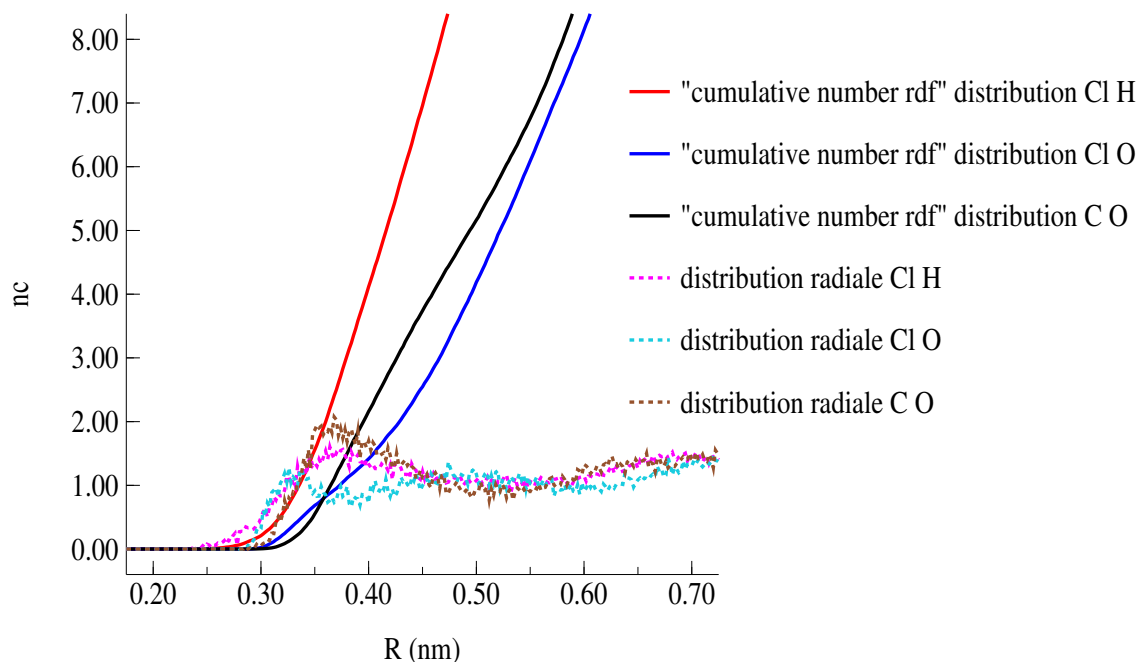


FIGURE 8.16 – Fonction de distribution radiale et “cumulative number rdf” servant à définir le nombre de coordination  $n_c$  pour les simulations avec une seule molécule de CH<sub>3</sub>Cl (géométrie 1) adsorbée à la surface de la glace

8.10. Les énergies que nous obtenons, entre -13 et -14 kJ/mol (tableau 8.7), sont elles aussi relativement proches des résultats précédents. Les résultats obtenus pour la simulation avec une seule molécule de CH<sub>3</sub>Cl semblent bien confirmer les résultats précédents obtenus lors de la simulation avec les deux molécules.

E (kJ/mol)	Total		
	minimum	maximum	moyenne
Géométrie 1	-27,9	4,05	-13,4
Géométrie 2	-35,8	2,42	-14,3
Géométrie 3	-26,3	12,3	-13

TABLE 8.7 – Énergie d’adsorption d’une molécule de CH<sub>3</sub>Cl sur la surface de glace

E (kJ/mol)	Coulomb (SR)			Lennard-Jones (SR)		
	minimum	maximum	moyenne	minimum	maximum	moyenne
Géométrie 1	-24	6,53	-7,52	-16,5	13,1	-5,84
Géométrie 2	-25,3	8,92	-7,99	-22,4	12,7	-6,33
Géométrie 3	-24,9	6,45	-7,85	-12	13,5	-5,17

TABLE 8.8 – Décomposition de l'énergie d'adsorption d'une molécule de CH<sub>3</sub>Cl sur la surface de glace

### 8.1.3 Simulation avec deux molécules de CH<sub>3</sub>Cl flexibles

Toutes les simulations que nous avons réalisées jusqu'à présent ont été faites avec des molécules rigides. Afin de s'assurer que le fait de prendre des molécules rigides n'avait pas une trop grande influence sur les résultats nous avons fait une simulation avec des molécules de CH<sub>3</sub>Cl flexibles. Nous avons fait plusieurs simulations : une simulation de 1 ns en laissant la liaison C-Cl flexible et une simulation de 250 ps totalement flexible (c'est-à-dire où toutes les liaisons et les angles sont flexibles). La figure 8.18 montre la distribution des distances chlore carbone dans la molécule de CH<sub>3</sub>Cl au cours de la simulation flexible de t=500 à 1000 ps. Lors de la simulation la grande majorité des distances rencontrées sont situées entre 1,743 et 1,789 Å. Rappelons que pour les trois géométries que nous avons choisies cette distance était de 1,786, 1,779 et 1,764 Å. Si nous comparons cette distribution à celle obtenue lorsque la liaison est maintenue rigide nous pouvons constater qu'environ 60 % des distances obtenues correspondent à celle de la simulation rigide. Si nous comparons les distances carbone hydrogène dans la molécule de CH<sub>3</sub>Cl obtenues pour la simulation totalement flexible avec celles obtenues pour la simulation rigide (figure 8.17) nous remarquons que dans ce cas la grande majorité des distances obtenues correspondent à celle de la simulation rigide. On peut donc considérer qu'imposer que les liaisons intramoléculaires avec des hydrogènes soit rigides constitue une bonne approximation pour ces simulations.

La simulation avec la liaison C-Cl flexible s'est faite en trois fois. Tout d'abord deux

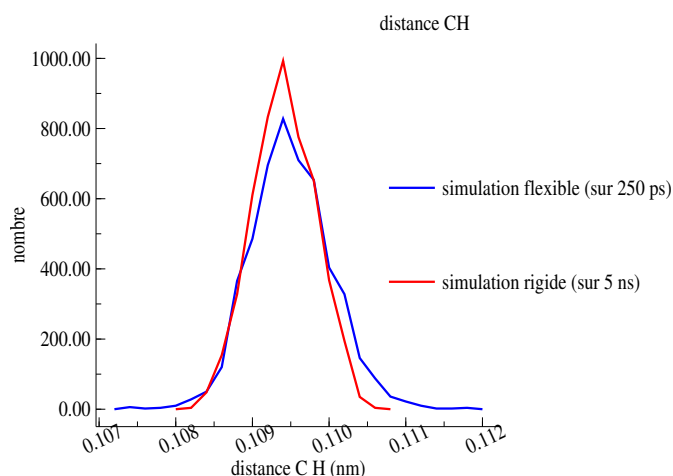


FIGURE 8.17 – Distance carbone hydrogène de CH<sub>3</sub>Cl pour les simulations flexibles et rigides dans la géométrie 3

simulations consécutives de 250 ps suivi d'une simulation de 500 ps, chaque nouvelle simulation prenant comme géométrie initiale la géométrie finale du calcul précédent. Pour faire ces simulations nous avons dû réduire le pas de temps passant de 1 fs à 0,1 fs. La géométrie initiale que nous avons choisi d'utiliser pour la première simulation est la configuration finale de CH<sub>3</sub>Cl à la surface de la glace en modélisant le modèle avec la géométrie 3.

À nouveau nous observons une désorption de l'une des molécules (figure 8.19). De plus nous pouvons encore une fois observer qu'à plusieurs reprises au cours de la simulation au moins une des molécules semble s'adsorber au niveau du premier feuillet (entre 100 et 300 ps pour la première molécule et entre 450 et 750 ps pour la seconde, figure 8.19).

L'étude des profils de densité (figure 8.20) montre que le carbone (courbe bleu) est légèrement plus près des atomes d'oxygène (courbe rouge) que le chlore (courbe magenta). Nous pouvons noter que, comme pour cette simulation nous utilisons des pas de temps plus petit et que nous sauvegardons toujours tous les 2000 pas, nous pouvons distinguer plus nettement sur les figures 8.20 b et c deux pics distincts correspondant aux deux distances

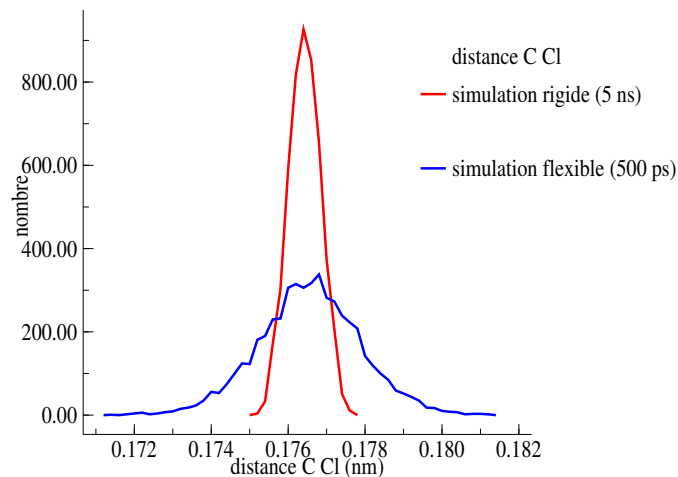


FIGURE 8.18 – Distance C-Cl pour les simulations flexibles  $t=500$  ps à 1000 ps et rigides dans la géométrie 3

z, visibles sur la figure 8.19, auxquelles la molécule s'adsorbe. La figure 8.21 montre un agrandissement de la figure 8.20 c. Sur ces figures nous pouvons voir que lorsque la molécule est adsorbée dans le premier feuillet nous avons à nouveau l'atome de carbone situé plus près de la surface que l'atome de chlore.

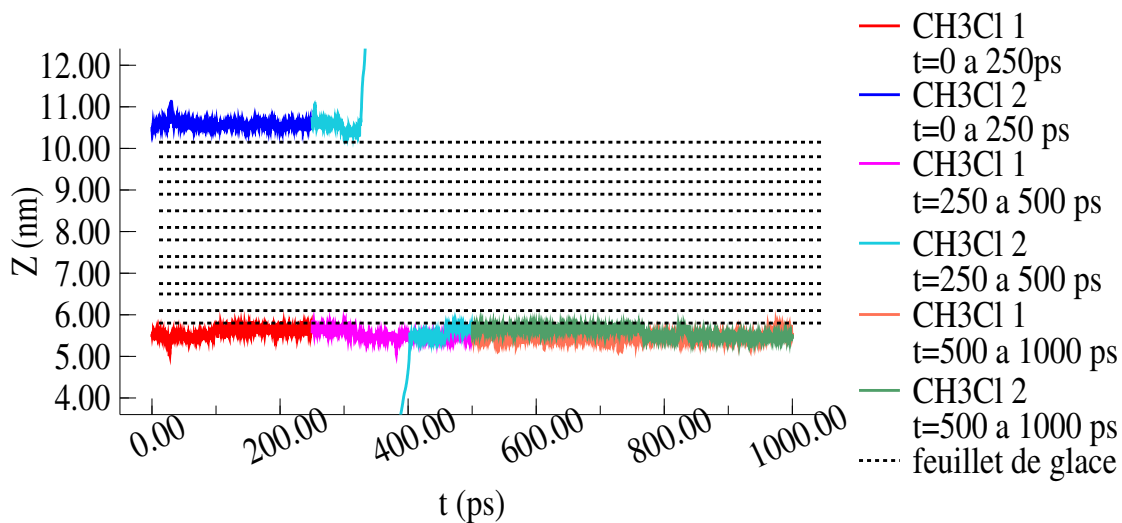
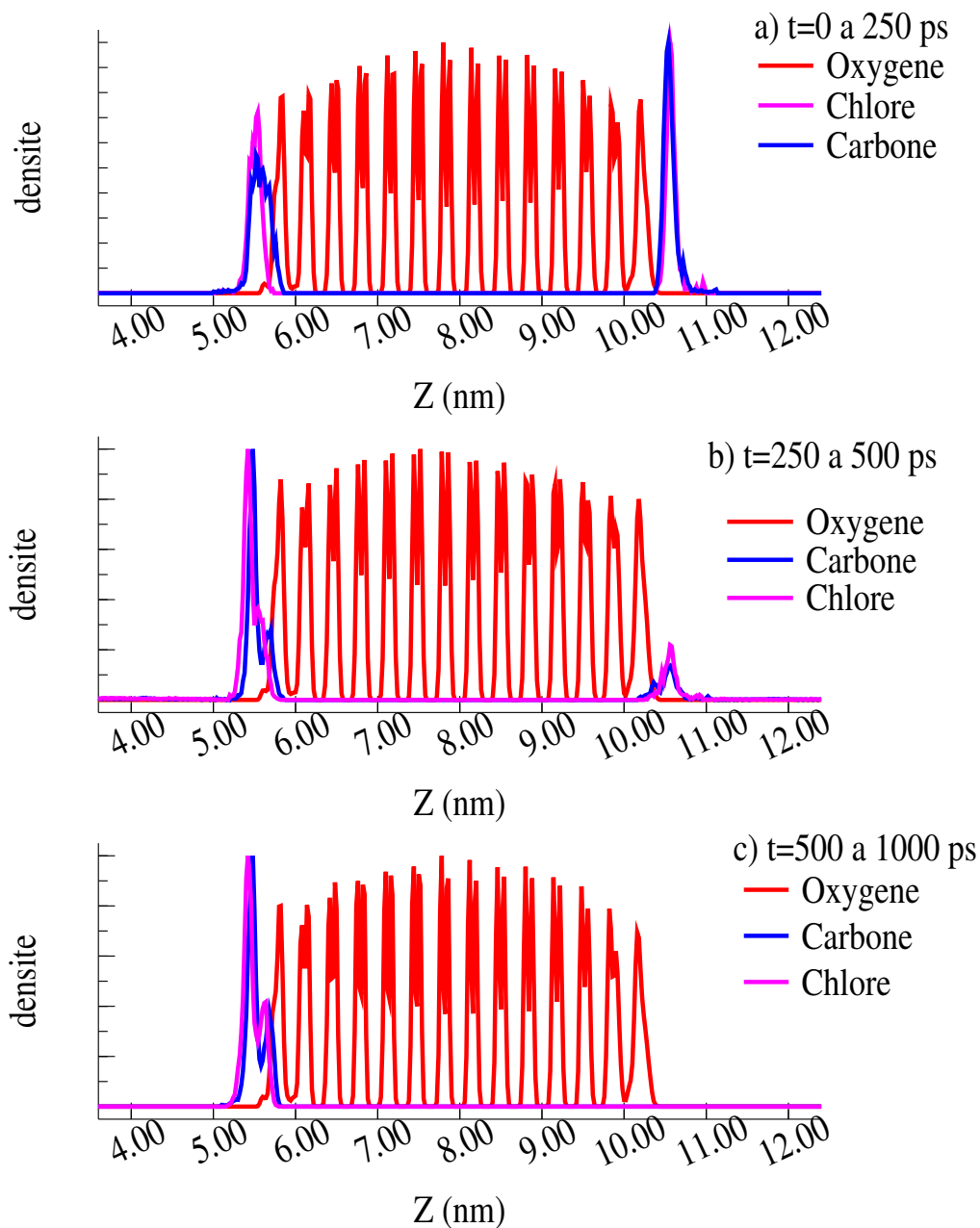


FIGURE 8.19 – Trajectoire de l'atome de carbone des deux molécules CH<sub>3</sub>Cl flexibles adsorbées à la surface de glace

Sur la figure 8.22 nous pouvons voir quelques angles obtenus pour la simulation flex-

FIGURE 8.20 – Profil de densité pour la simulation avec les molécules de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  flexibles

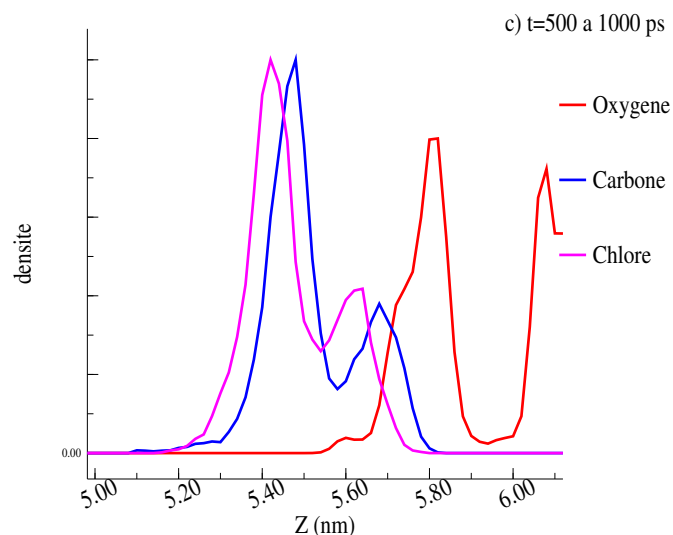


FIGURE 8.21 – Agrandissement du profil de densité pour la simulation 500 ps à 1000 ps

ible. Pour les molécules adsorbées sur la face inférieure du morceau de glace l'angle est d'environ  $75^\circ$ . Pour les molécules adsorbées sur la face supérieure il est en moyenne de  $101^\circ$ . Ces angles restent relativement proches de ceux obtenus pour les molécules rigides.

Comme pour les profils de densité, il semble que nous ayons suffisamment de données pour étudier l'angle d'adsorption de la molécule lorsqu'elle s'adsorbe dans un défaut de la surface (entre 100 et 300 ps pour la molécule 1 et entre 450 et 750 ps pour la molécule 2). Pour la molécule 1 l'angle obtenu (en violet sur la figure 8.22 a) est d'environ  $54^\circ$ . La figure 8.24 a) montre une capture d'écran correspondant à cette partie de la simulation. Sur cette figure nous pouvons nettement voir que certaines molécules d'eau se sont suffisamment déplacées dans le premier feuillet de façon à laisser la place à la molécule de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  de venir s'adsorber dans l'espace laissé vacant.

Pour la molécule 2 (en violet sur la figure 8.22 c) il est de  $71^\circ$ . La figure 8.24 b) montre la molécule adsorbée correspondant à ce cas de figure.

Ces deux résultats différents nous amènent à la conclusion que l'angle d'adsorption de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur la glace va dépendre en grande partie du désordre des molécules d'eau sur la

surface de glace.

La figure 8.23 et le tableau 8.9 montrent les énergies obtenues pour les trois périodes de la simulation. Si l'on exclut la période t=250 à 500 ps car l'une des molécules a désorbé, l'énergie obtenue est légèrement plus grande que celle obtenue lors les simulations avec des molécules rigides. Si on regarde la décomposition de l'énergie potentielle il semble que cette différence provient d'une contribution Lennard-Jones qui est un peu plus forte et d'une interaction de type coulombienne qui semble légèrement plus faible.

Les nombres de coordination que l'on peut déduire des figures 8.25 semblent à nouveau être proche de 0,8 pour le couple Cl H. Pour le couple C-O ce nombre semble à nouveau être entre 6 et 8.

E (kJ/mol)	Pour 2 molécules adsorbées			Par molécule adsorbée		
	minimum	maximum	moyenne	minimum	maximum	moyenne
t=0 à 250 ps	-48,70	4,53	-29,27	-24,35	2,27	-14,64
t=250 à 500 ps	-52,10	0,37	-26,23	-26,05	0,19	-13,12
t=500 à 1000 ps	-53,58	-3,62	-31,69	-26,79	-1,81	-15,85

E (kJ/mol) pour 2 molécules adsorbées	Lennard-Jones			Coulomb		
	minimum	maximum	moyenne	minimum	maximum	moyenne
t=0 à 250 ps	-26,47	4,35	-13,37	-37,93	4,23	-15,93
t=250 à 500 ps	-35,69	4,52	-12,48	-37,54	4,04	-13,78
t=500 à 1000 ps	-28,64	4,50	-14,77	-38,22	4,47	-16,93

TABLE 8.9 – Énergie d'adsorption et sa décomposition pour les simulations de deux molécules de CH<sub>3</sub>Cl flexibles adsorbées à la surface de la glace

En définitive les simulations avec une molécule flexible semblent nous donner des résultats proches de ceux obtenus pour les simulations avec les molécules rigides qui semblent donc être une approximation raisonnable dans ce cas.

Pour la surface basale la molécule de CH<sub>3</sub>Cl s'adsorbe presque à plat sur la surface, le chlore formant une liaison avec une liaison O-H pendante de la surface et le groupement méthyle interagissant avec les oxygènes à proximité. L'énergie d'adsorption est comprise

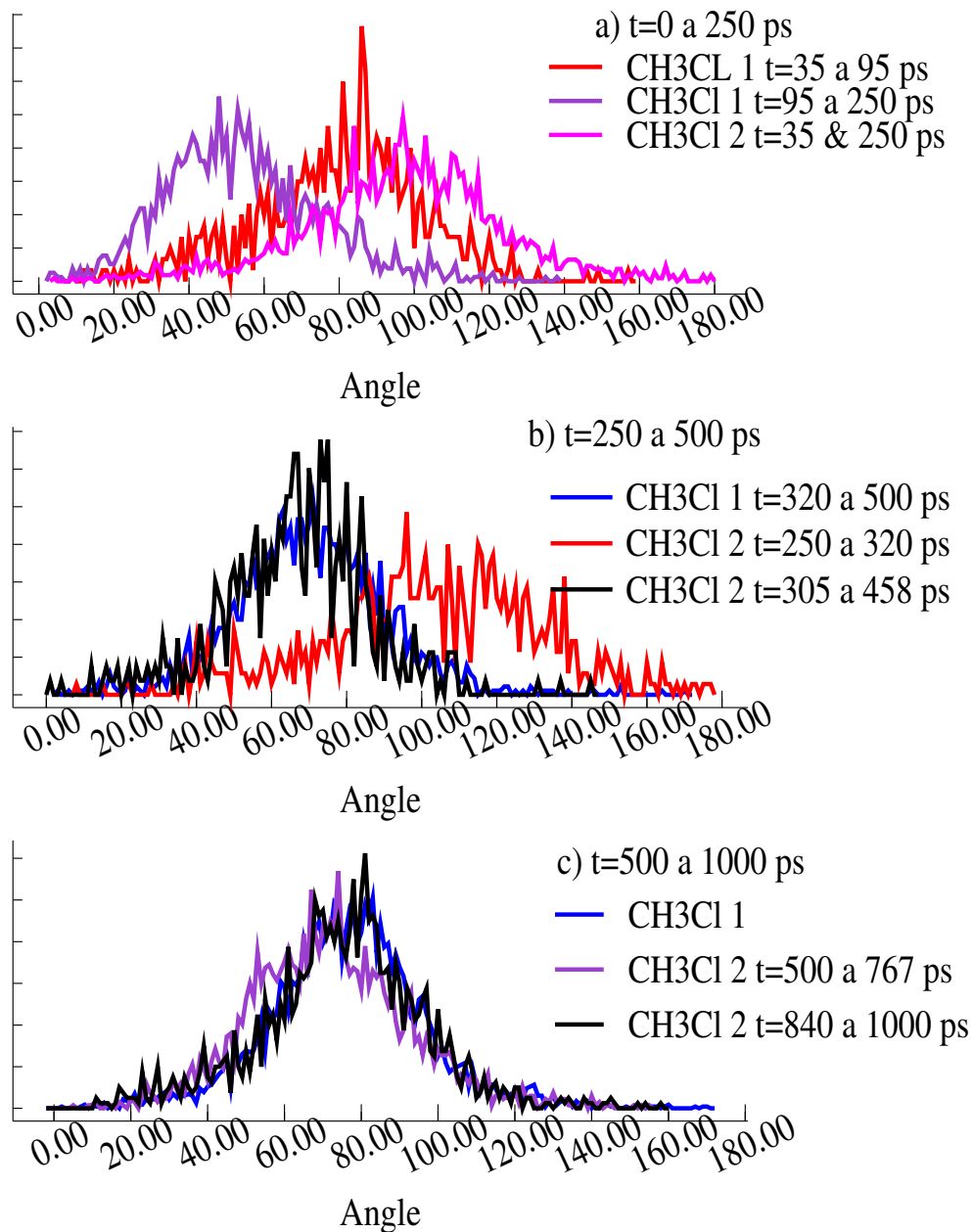


FIGURE 8.22 – Quelques exemples d'angles obtenus lors de l'analyse de la simulation de deux molécules de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  flexibles adsorbées sur la surface de glace basale



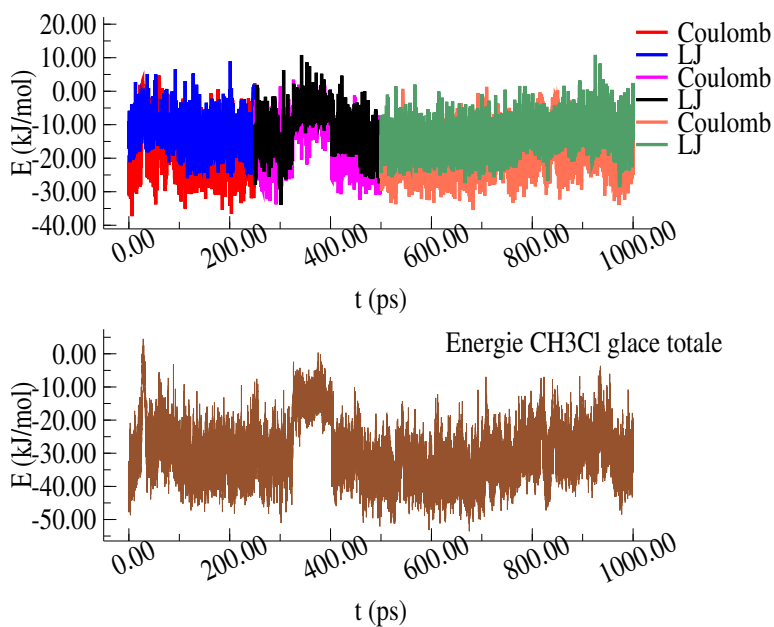
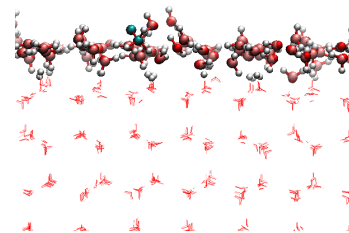
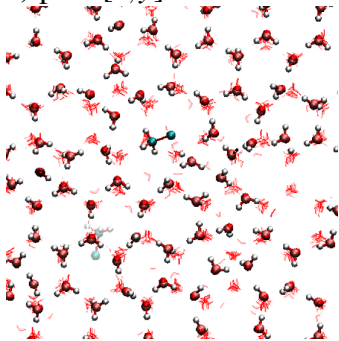


FIGURE 8.23 – Énergie d’adsorption et sa décomposition pour les simulations de deux molécules de CH<sub>3</sub>Cl flexibles adsorbées à la surface de la glace

a) plan [x, y]

a) plan [y, z]



b) plan [x, y]

b) plan [x, z]

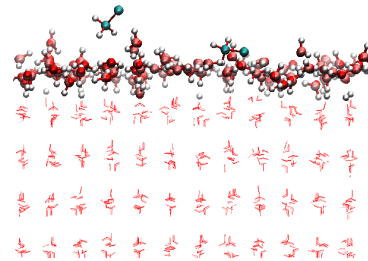
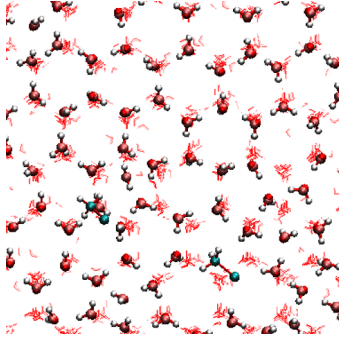


FIGURE 8.24 – Vues de dessus et de profil des molécules de CH<sub>3</sub>Cl flexibles presque incorporées (a) ou adsorbées (b) sur la surface de glace

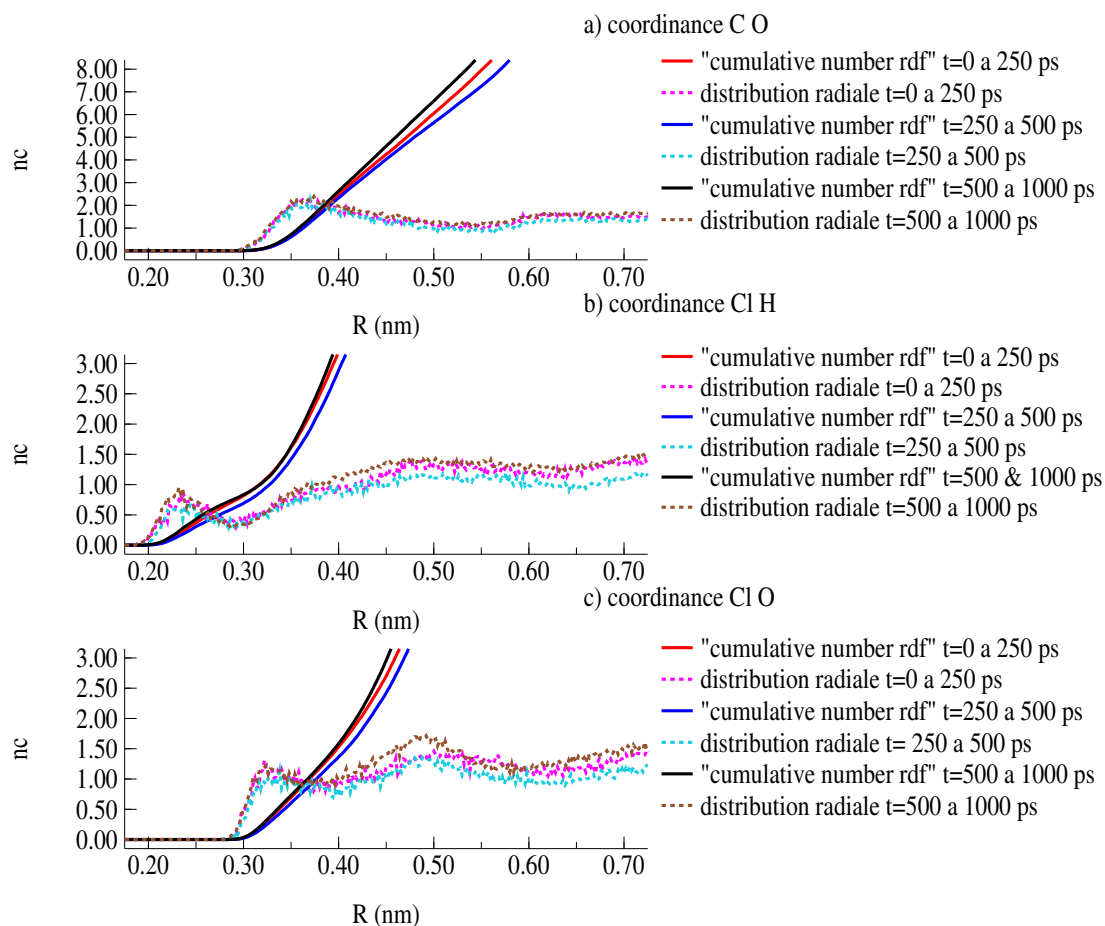


FIGURE 8.25 – Fonction de distribution radiale et “*cumulative number rdf*” servant à définir les nombres de coordinations  $n_c$  pour la simulation flexible

entre 13 et 21 kJ/mol. Néanmoins si nous regardons la décomposition de l'énergie en détails il semble que les interactions coulombiennes soit un peu plus faibles dans le cas de la simulation rigide. Cette énergie assez faible explique que la molécule peut désorber relativement facilement.

## 8.2 Adsorption sur la face prismatique

Afin de vérifier l'influence du choix de la surface sur laquelle nous effectuons la simulations nous avons répété la même étude sur la face prismatique de la glace  $I_h$ . Nous avons

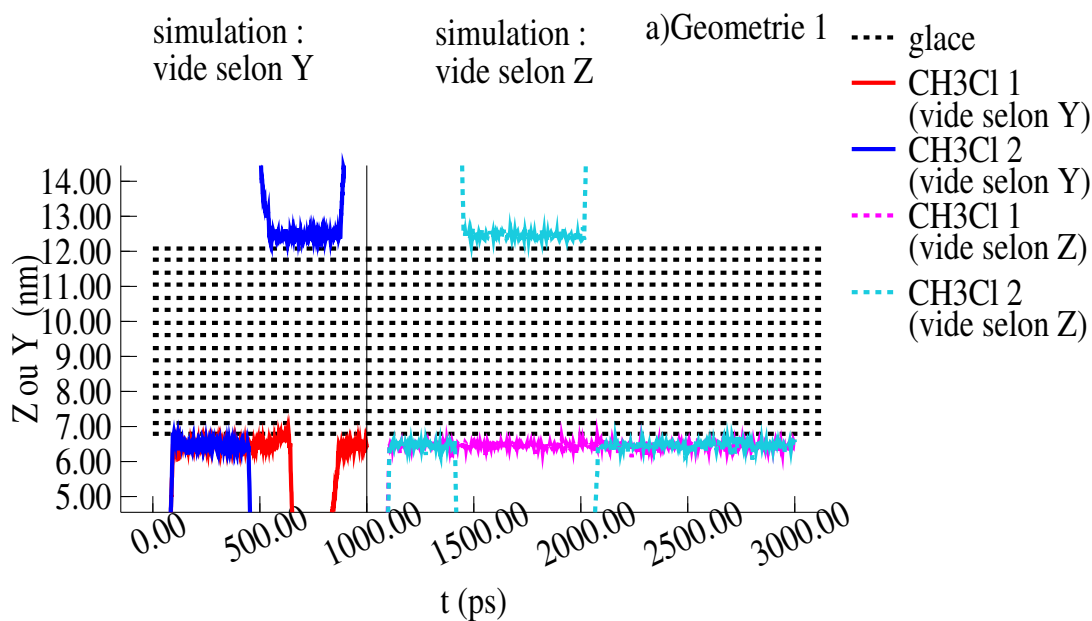


FIGURE 8.26 – Trajectoire des atomes de carbone des molécules de CH<sub>3</sub>Cl rigides (géométrie 1) au cours des différentes simulations avec deux molécules adsorbées sur la face prismatique

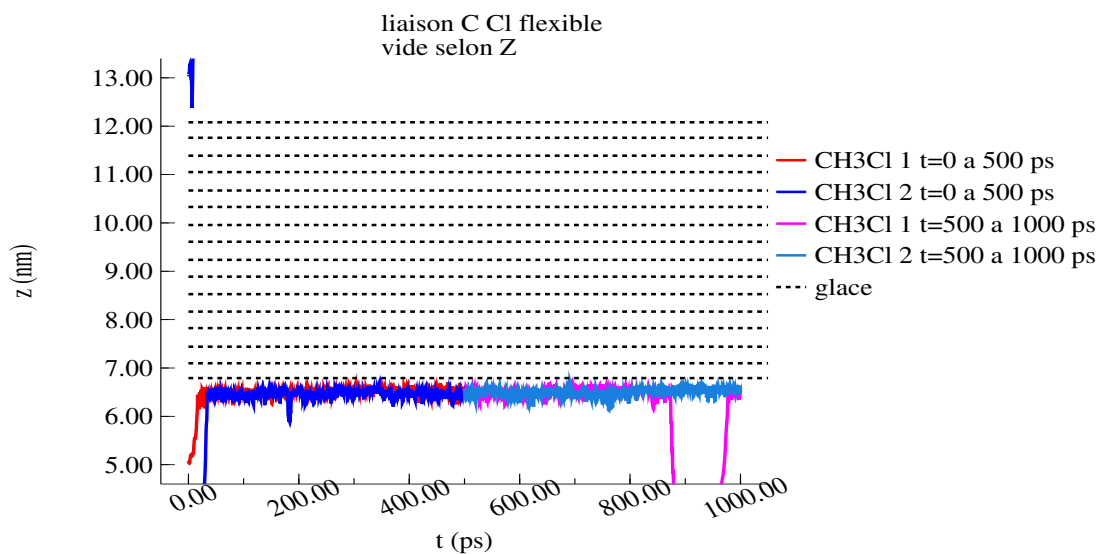


FIGURE 8.27 – Trajectoires selon l'axe z des atomes de carbone des molécules de CH<sub>3</sub>Cl flexibles au cours des simulations réalisées avec le vide placé selon l'axe z

lancé plusieurs simulations en utilisant les trois géométries rigides précédentes. Pour ces simulations nous avons dans un premier temps ajouter le vide selon l'axe  $y$  de la boîte de glace initialement générée pour cette simulation. Néanmoins il se trouve que le programme GROMACS ne nous permet pas de calculer directement l'angle formé par la liaison C-Cl avec l'axe  $y$  de la boîte de simulation. Nous avons donc refait des simulations après avoir tourné la boîte de façon à placer le vide selon l'axe  $z$ . Les deux simulations donnant des résultats identiques pour la densité, l'énergie et les nombres de coordinations nous nous concentrerons surtout sur l'analyse des résultats correspondant au cas où le vide est placé selon l'axe  $z$ . Comme précédemment nous ne présenterons que les figures correspondant à la géométrie 1. Nous avons également fait deux simulations consécutives de 500 ps en laissant la liaison C-Cl flexible.

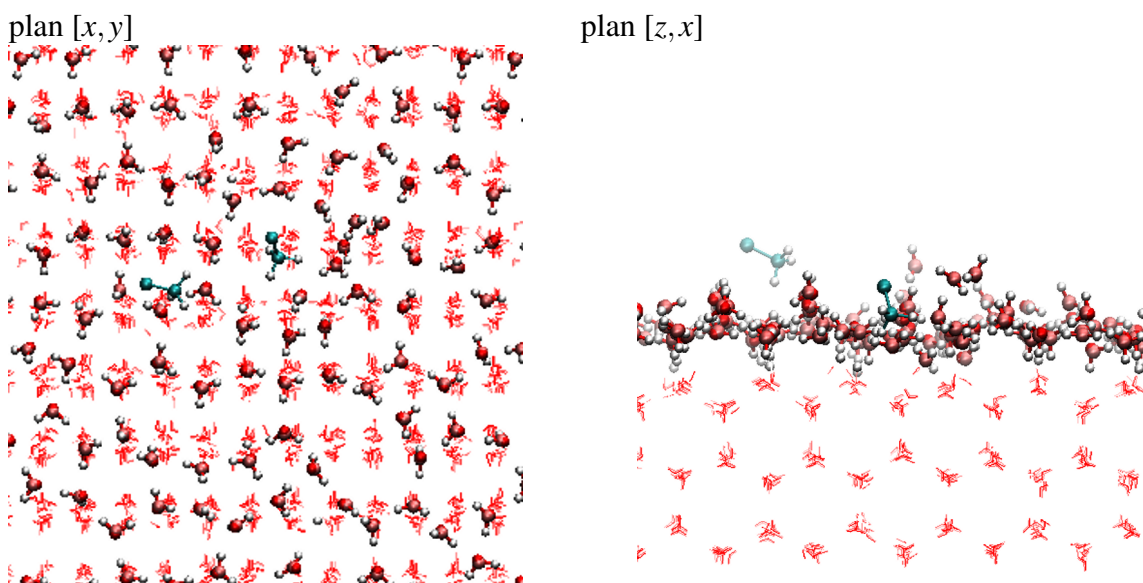


FIGURE 8.28 – Vue de dessus et de profils de deux molécules de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  rigides adsorbées sur la face prismatique (simulation avec le vide selon  $z$ )

Les figures 8.26 et 8.27 montrent les trajectoires des molécules de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  obtenues pour l'ensemble des simulations avec deux polluants adsorbés sur la face prismatique. Sur cette figure les pointillés noirs représentent la position moyenne des feuillets de glace.

Pour la géométrie 1 nous avons fait une simulation de 1 ns avec le vide selon y et 2 ns avec le vide selon z. Pour la simulation avec 2 CH<sub>3</sub>Cl flexibles, les deux simulations de 500 ps ont directement été réalisées avec le vide placé selon l'axe z. A nouveau nous observons la désorption des molécules que l'adsorbat soit rigide ou flexible. Nous pouvons également observer encore une fois de courtes périodes pendant lesquelles la molécule vient presque s'incorporer au niveau du premier feuillet. La figure 8.28 montre une capture d'écran où l'on peut voir les deux types d'adsorption.

Sur les figures 8.29 et 8.30 nous pouvons voir les profils de densité correspondant aux simulations avec le vide placé selon l'axe z. Comme précédemment la courbe rouge représente la densité en atomes d'oxygène provenant des molécules d'eau ; la courbe bleu correspond au carbone et la courbe magenta correspond au chlore. À nouveau les atomes de carbone semble être plus proches de la surface que les atomes de chlore pour l'ensemble des simulations. Si nous étudions les angles formés par la liaison C-Cl avec l'axe z pour ces simulations (figures 8.31 et 8.32) nous obtenons un angle de 101° dans le cas de la géométrie 1 quand la molécule est adsorbée sur la face supérieure. Quand les molécules sont adsorbées sur la face inférieure l'angle obtenu est respectivement de 77° pour la molécule rigide et 75° pour la simulation flexible. Ces angles sont à peu près les mêmes que ceux obtenus dans le cas de la face basale.

Pourquoi obtenons nous les mêmes angles alors qu'initialement, comme nous pouvons le voir sur la figure 8.2, la structure des deux faces est différente ? Si nous regardons la figure 8.28 nous pouvons remarquer qu'après un certain temps le premier feuillet semble avoir perdu une partie de sa structure. Ce faisant, les molécules d'eau des feuilletts formant l'interface air/glace adoptent une configuration un peu plus proche de celle correspondant au cas basal.

Nous pouvons obtenir les nombres de coordination correspondant à ces simulations à partir de la figure 8.33 et 8.34. Comme pour les angles les valeurs que nous obtenons sont

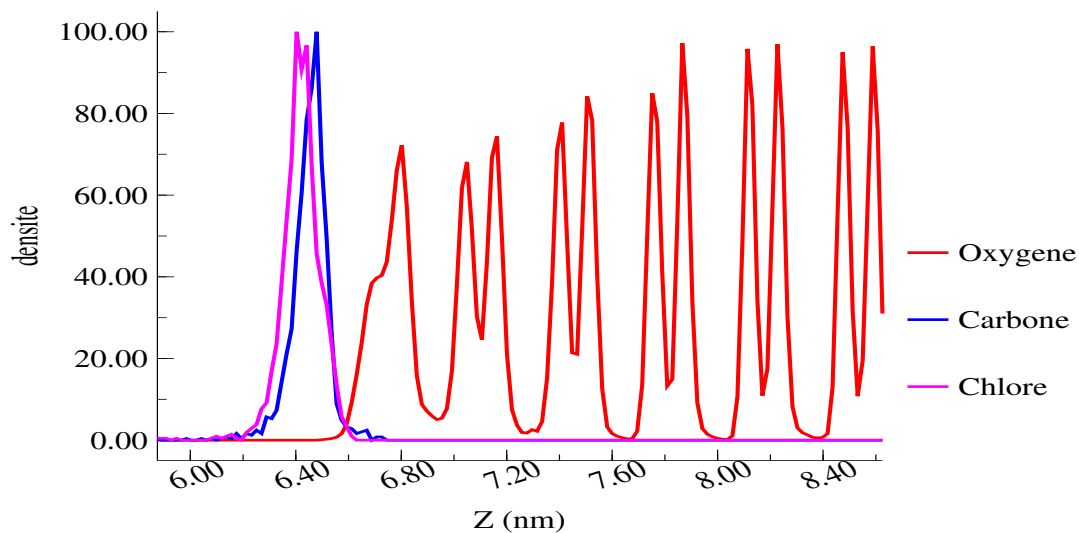


FIGURE 8.29 – Densité des atomes de carbones et de chlore des molécules de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  (géométrie 1) pour la durée totale des différentes simulations avec deux molécules adsorbées sur la face prismatique et où le vide a été placé selon l'axe  $z$

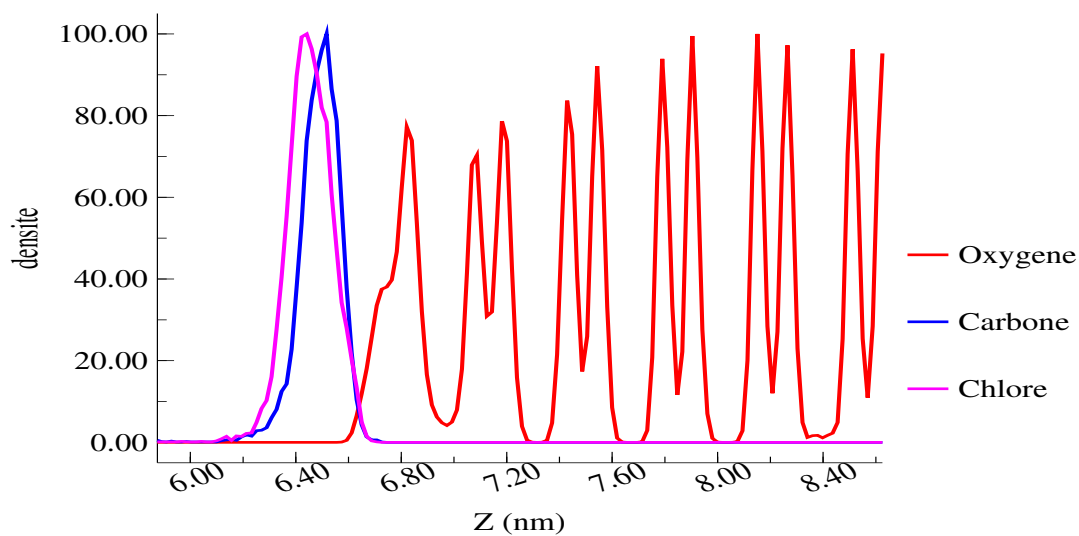


FIGURE 8.30 – Densité des atomes de carbone et de chlore des molécules de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  flexible au cours des simulations réalisées avec le vide placé selon l'axe  $z$

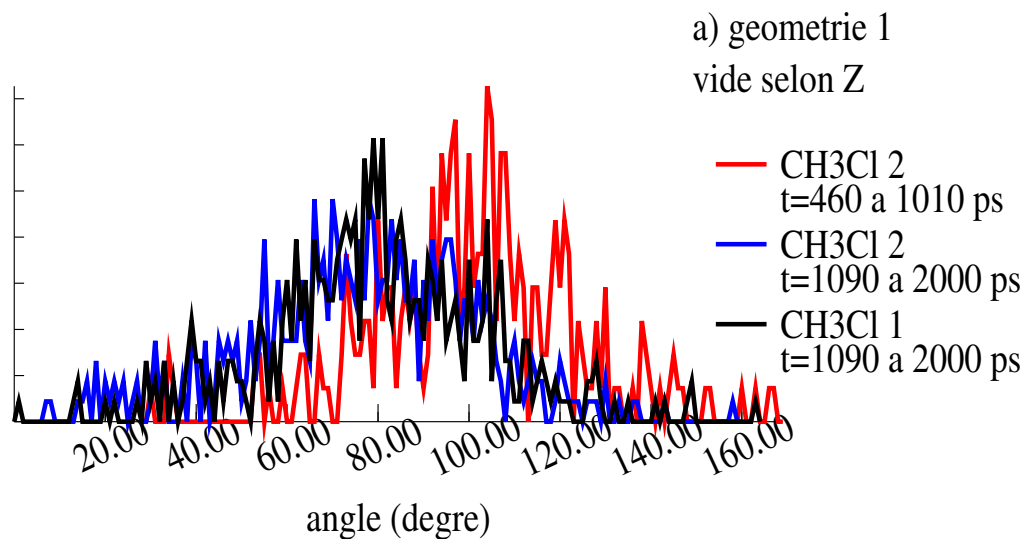


FIGURE 8.31 – Orientation des molécules de CH<sub>3</sub>Cl (géométrie 1) adsorbées sur la face prismatique de la glace au cours des simulations où le vide à été placé selon l'axe z

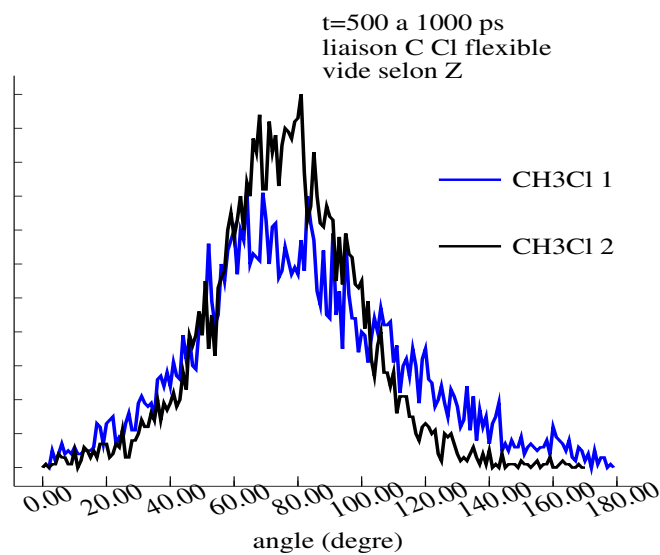


FIGURE 8.32 – Orientation des molécules de CH<sub>3</sub>Cl adsorbées sur la face prismatique de la surface de glace pour la simulation avec les molécules flexible et le vide placé selon l'axe z entre 500 ps et 1000 ps

E (kJ/mol)	Énergie CH <sub>3</sub> Cl glace 2 polluants adsorbées			Énergie CH <sub>3</sub> Cl-CH <sub>3</sub> Cl		
	Minimum	Maximum	Moyenne	Minimum	Maximum	Moyenne
Géométrie 1	-5,27E+1	3,64E-2	-2,72E+1	-5,59E+0	2,96E+0	-2,11E-1
Géométrie 2	-5,95E+1	0,00E+0	-2,93E+1	-5,66E+0	5,37E+0	-2,77E-1
Géométrie 3	-5,22E+1	0,00E+0	-2,91E+1	-5,92E+0	6,04E+0	-2,38E-1

E (kJ/mol)	Énergie CH <sub>3</sub> Cl-CH <sub>3</sub> Cl					
	Coulomb			Lennard-Jones		
	Minimum	Maximum	Moyenne	Minimum	Maximum	Moyenne
Geométrie 1	-2,41E+0	2,69E+0	-1,50E-2	-4,44E+0	4,11E+0	-1,96E-1
Geométrie 2	-2,92E+0	3,12E+0	-2,56E-2	-4,41E+0	5,59E+0	-2,51E-1
Geométrie 3	-2,94E+0	3,63E+0	-2,09E-2	-4,42E+0	6,96E+0	-2,17E-1

E (kJ/mol)	Énergie CH <sub>3</sub> Cl glace 2 polluants adsorbées					
	Coulomb			Lennard-Jones		
	Minimum	Maximum	Moyenne	Minimum	Maximum	Moyenne
Geometrie 1	-4,24E+1	3,56E+0	-1,49E+1	-2,86E+1	1,06E+1	-1,23E+1
Geometrie 2	-4,42E+1	2,86E+0	-1,66E+1	-3,02E+1	8,91E+0	-1,28E+1
Geometrie 3	-4,46E+1	6,20E+0	-1,57E+1	-3,25E+1	1,45E+1	-1,34E+1

TABLE 8.10 – Énergie d'adsorption et décomposition de l'énergie obtenues lors des simulations de 2 molécules de CH<sub>3</sub>Cl adsorbées sur la face prismatique de la glace au cours des simulations où le vide à été placé selon l'axe z

identiques à celles obtenues pour le cas basal. Le nombre de coordination obtenu pour les atomes de carbone avec les oxygènes de l'eau est à nouveau estimé à 6 et celui du chlore avec les hydrogènes de l'eau est de 0,8.

Il semble donc qu'à cause du désordre des molécules d'eau sur la surface de la glace la géométrie d'adsorption de CH<sub>3</sub>Cl sur la face prismatique de la glace soit similaire à celle de l'adsorption sur la face basale. De plus cette fois encore les simulations rigides et flexibles donnent des résultats similaires.

Si nous nous intéressons aux énergies (figure 8.35 et 8.36 ainsi que les tableaux 8.10 et 8.11) nous remarquons encore une fois que les deux molécules de CH<sub>3</sub>Cl interagissent assez peu entre elles. L'énergie d'interaction entre une molécule de CH<sub>3</sub>Cl et la surface est



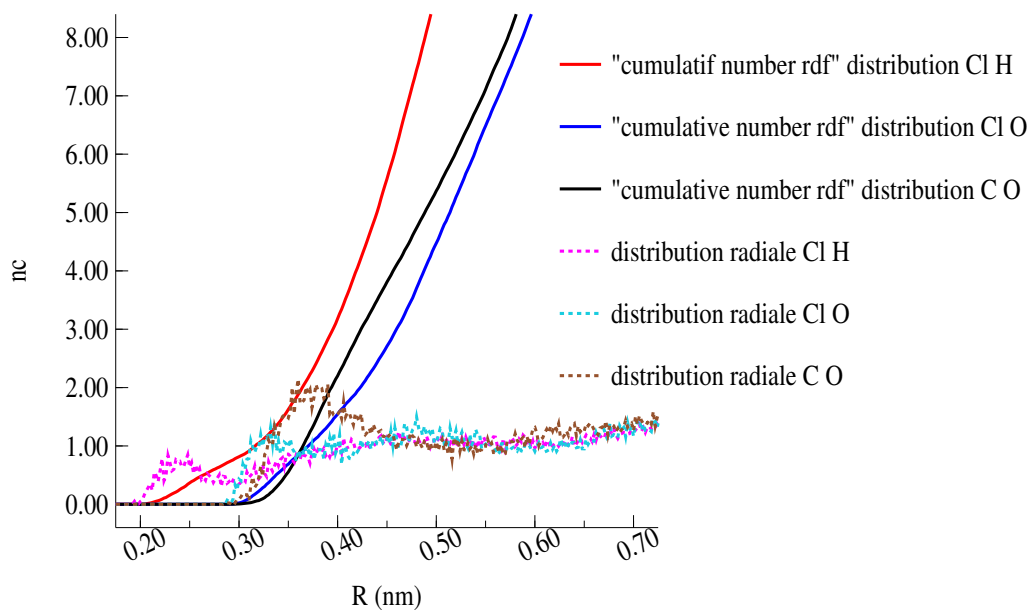


FIGURE 8.33 – Cumul de la fonction de distribution radiale servant à définir les nombres de coordinations  $n_c$  pour la simulation avec deux molécules (géométrie 1) adsorbées sur la face prismatique et où le vide à été placé selon l'axe  $z$

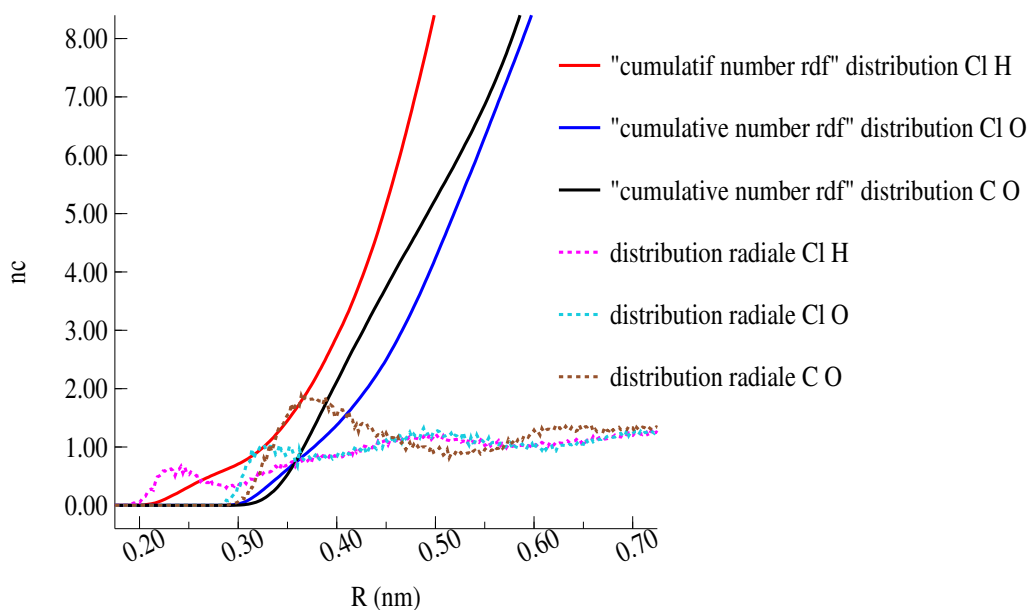


FIGURE 8.34 – Cumul de la fonction de distribution radiale servant à définir les nombres de coordinations  $n_c$  pour la simulation avec les molécules flexible et le vide placé selon l'axe  $z$  entre 500 ps et 1000 ps

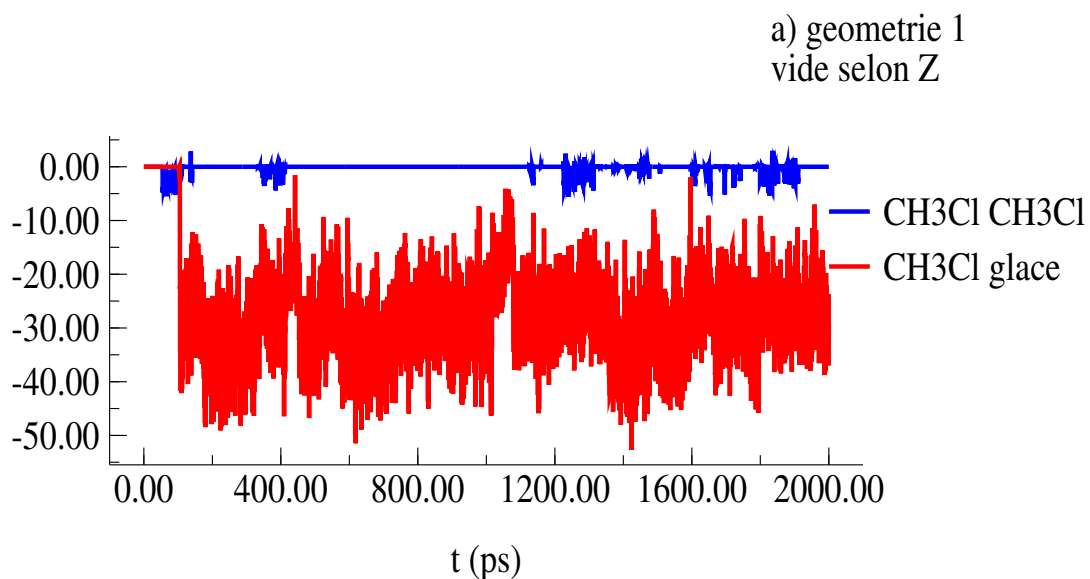


FIGURE 8.35 – Énergie d'adsorption obtenue lors des simulations de 2 molécules de CH<sub>3</sub>Cl adsorbées sur la face prismatique de la glace au cours des simulations où le vide à été placé selon l'axe z

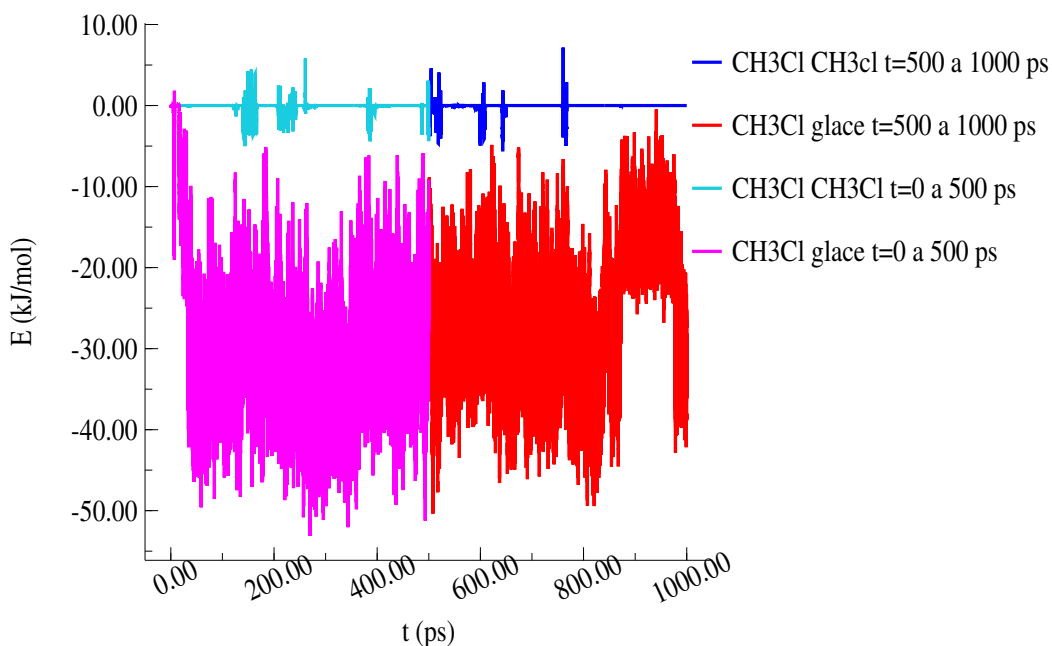


FIGURE 8.36 – Énergie d'adsorption obtenue lors des simulations de 2 molécules de CH<sub>3</sub>Cl flexibles adsorbées sur la face prismatique de la glace au cours des simulations où le vide à été placé selon l'axe z

en moyenne de -14 kJ/mol à la fois pour les simulations rigides et flexible. Cette énergie est relativement proche de celle obtenue dans le cas de l'adsorption sur la face basale.

E (kJ/mol)	Énergie CH <sub>3</sub> Cl-CH <sub>3</sub> Cl			Énergie CH <sub>3</sub> Cl glace 2 polluants adsorbées		
	Minimum	Maximum	Moyenne	Minimum	Maximum	Moyenne
T=0 a 500 ps	-5,01E+0	5,82E+0	-1,72E-1	-5,31E+1	1,83E+0	-2,98E+1
T=500 a 1000ps	-5,64E+0	7,16E+0	-1,09E-1	-5,04E+1	-4,79E-1	-2,60E+1

E (kJ/mol)	Énergie CH <sub>3</sub> Cl-CH <sub>3</sub> Cl					
	Coulomb			Lennard-Jones		
	Minimum	Maximum	Moyenne	Minimum	Maximum	Moyenne
T=0 a 500 ps	-2,55E+0	3,91E+0	9,81E-3	-4,34E+0	7,00E+0	-1,82E-1
T=500 a 1000ps	-2,74E+0	3,91E+0	-7,32E-3	-4,10E+0	9,63E+0	-1,01E-1

E (kJ/mol)	Énergie CH <sub>3</sub> Cl glace 2 polluants adsorbées					
	Coulomb			Lennard Jones		
	Minimum	Maximum	Moyenne	Minimum	Maximum	Moyenne
T=0 a 500 ps	-4,23E+1	2,75E+0	-1,75E+1	-2,54E+1	1,12E+1	-1,22E+1
T=500 a 1000ps	-3,75E+1	5,51E+0	-1,38E+1	-2,51E+1	1,27E+1	-1,22E+1

TABLE 8.11 – Énergie d'adsorption et décomposition de l'énergie obtenues lors des simulations de 2 molécules de CH<sub>3</sub>Cl flexibles adsorbées sur la face prismatique de la glace au cours des simulations où le vide à été placé selon l'axe z

### 8.3 Conclusion sur l'adsorption de CH<sub>3</sub>Cl sur la glace

Nous avons vu dans ce chapitre que CH<sub>3</sub>Cl s'adsorbait de façon similaire sur les faces basales et prismatiques. Cette adsorption se fait préférentiellement avec l'axe de la molécule parallèle à la surface, l'atome de chlore interagissant avec une liaison O-H pendante et le groupement méthyle interagissant avec en moyenne un groupe de six oxygènes situés à proximité. Néanmoins la liaison formée entre la surface et la molécule de CH<sub>3</sub>Cl est relativement faible et la molécule désorbe facilement. Nous pouvons constater que cette molécule s'adsorbe sur la glace d'une manière identique à Cl<sub>2</sub>, l'axe carbone-chlore

de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  jouant le même rôle que la liaison chlore-chlore pour  $\text{Cl}_2$ .

# **Cinquième partie**

## **Conclusion**

Dans ce mémoire nous avons présenté le développement d'une surface d'énergie potentielle classique pour les systèmes  $\text{Cl}_2 - (\text{H}_2\text{O})_n$  et  $\text{Cl}_2 - \text{glace}$  ainsi que l'étude de l'adsorption de deux molécules d'intérêt atmosphérique sur la surface de glace :  $\text{CH}_3\text{Cl}$  et  $\text{Cl}_2$ .

Les interactions entre les molécules halogénées et les arrangements de molécules d'eau (glace, agrégats, nanoparticules, ...) jouent, entre autre, un rôle important dans la chimie atmosphérique et interstellaire. Ces interactions peuvent être le point de départ de processus plus complexes tels que la photodissociation de ces molécules adsorbées. La molécule de  $\text{Cl}_2$  est soupçonnée d'être une source importante de radicaux  $\text{Cl}$  formé par photodissociation dans la stratosphère et jouant un rôle majeur dans la destruction de la couche d'ozone. L'étude de la photodissociation de cette molécule adsorbée sur une surface de glace a été étudiée expérimentalement par Yabushita et al. [23, 24]. Ces résultats expérimentaux ont motivé notre équipe à se pencher sur l'étude théorique de la photodissociation de cette molécule adsorbée sur une surface de glace.

Le coût de calcul élevé demandé pour l'obtention d'une surface d'énergie potentielle pour décrire l'interaction entre  $\text{Cl}_2$  et la surface de glace obtenue de façon *ab initio* nous a conduit à développer un modèle capable de reproduire cette surface de manière plus simple et de la calculer plus rapidement. Nous avons donc entrepris de construire cette surface en nous imposant comme contrainte que les différentes composantes de l'énergie potentielle devaient au maximum garder un sens physique. Nous avons donc découpé l'interaction en plusieurs contributions dont la somme représente l'énergie potentielle totale du système :

- Les énergies de chaque sous système :  $\text{Cl}_2$ , obtenu par une interpolation d'un calcul *ab initio*, et la glace, fixée par le modèle d'eau que nous avons choisi d'utiliser (TIP4P).
- L'énergie d'interaction entre  $\text{Cl}_2$  et la surface que nous avons choisi d'écrire, en première approximation, comme étant la somme des interactions entre la molécule de

$\text{Cl}_2$  et chaque molécule d'eau prise de manière individuelle. Cette dernière contribution est elle aussi divisée en quatre parties :

- \* la dispersion
- \* la répulsion
- \* l'électrostatique
- \* l'induction.

Pour ces deux dernières nous avons choisi d'utiliser le quadripôle et la polarisabilité de  $\text{Cl}_2$  sous une forme matricielle dont les paramètres ont été calculés indépendamment du reste de la surface de potentiel. Les différentes composantes de l'énergie potentielle ont été paramétrées, pour l'état fondamental, sur des calculs ab initio réalisés au niveau CCSD(T) par M. Bernal-Uruchurtu et R. Hernandez-Lamonedá de l'UAEM de Cuernavaca au Mexique. Afin d'essayer de garder un certain caractère physique à ces contributions nous avons systématiquement rejeté tous les jeux de paramètres qui donnaient lieu à une surface de potentiel dont les composantes différaient trop des résultats de la décomposition SAPT de la surface de potentiel réalisée pour un certain nombre de géométries du système  $\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Un autre critère que nous nous sommes donnés pour valider la surface de potentiel a été la capacité de celle-ci à fournir des énergies du bon ordre de grandeur pour un certain nombre de petits agrégats  $\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n=1$  à 5.

Après avoir obtenu une surface de potentiel qui semblait raisonnable nous l'avons utilisé afin d'obtenir la géométrie d'adsorption sur la glace à 0K. En comparant l'énergie obtenue avec les énergies de désorption obtenues par Romeo-Lejonthum et al. [103] nous avons pu constater que notre potentiel donne des résultats relativement proches des résultats expérimentaux (0.28 eV contre  $0.24 \pm 0.03$  eV et  $0.31 \pm 0.01$  eV pour les deux sites expérimentaux). De même, si, à l'aide de l'énergie d'adsorption obtenue, nous calculons les énergies de translation des fragments produits par photodissociation en utilisant les formules proposées par Yabushita et al. dans leurs articles [23, 24], nous constatons qu'une

fois encore notre surface de potentiel nous permet d'obtenir des résultats proches de ceux obtenus par l'expérience. Cette bonne concordance avec les résultats expérimentaux nous permet de valider notre surface d'énergie potentielle.

La surface d'énergie potentielle pour l'état excité a été construite sur le même modèle que l'état fondamental. La plupart des paramètres utilisés pour l'état fondamental ont été repris. Seules les matrices du quadripôle et de la polarisabilité ont été recalculées afin de correspondre à l'état excité. Ayant très peu d'informations sur l'état excité nous sommes contents de vérifier si notre modèle semblait raisonnable pour les géométries susceptibles d'être rencontrées pour la photodissociation de  $\text{Cl}_2$  adsorbée sur la glace.

La seconde partie de ce mémoire est consacrée à l'étude de l'adsorption sur une surface de glace de deux molécules d'intérêt atmosphérique :  $\text{Cl}_2$  et  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .

L'adsorption de  $\text{Cl}_2$  sur la surface de glace a été réalisée à 190 K et 235 K avec un programme de dynamique développé par P. N. M. Hoang, S. Picaud et C. Toubin en utilisant la surface de potentiel que nous avons développée. À 190 K les résultats obtenus pour la molécule de  $\text{Cl}_2$  ont été comparés à ceux obtenus pour la molécule de HCl. Pour cette température la molécule s'adsorbe de façon à ce que l'axe moléculaire forme un angle de  $80^\circ$  avec la normale à la surface. Comparé à l'énergie d'adsorption de HCl,  $\text{Cl}_2$  est faiblement lié avec la surface et a une plus grande mobilité que HCl sur la glace. À 235 K la surface de glace étant plus désordonnée qu'à 190 K, la molécule de  $\text{Cl}_2$  se trouve partiellement solvatée à l'intérieur de la couche désordonnée pendant de courtes périodes au cours de la simulation. En conséquence de cette solvation partielle et du désordre de la surface, on peut constater que la distribution que l'on obtient pour l'angle d'adsorption de la molécule est un peu plus large que celle obtenue à 190 K. Néanmoins cette distribution reste maximum pour un angle de  $80^\circ$  environ.

Nous avons enfin étudié l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur la glace à 235 K. Les simulations ont été réalisées avec le programme GROMACS pour des molécules rigides puis flexi-



bles sur deux types de surface de glace Ih (basale et prismatique). Dans tous les cas les simulations conduisent à des géométries d'adsorption similaires. La molécule de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  s'adsorbe sur la surface de manière à ce que la liaison carbone chlore soit presque parallèle à la surface. L'atome de chlore semble préférentiellement former une liaison avec une liaison OH pendante à la surface alors que le groupement méthyle interagit avec les atomes d'oxygène présents à proximité. Cette orientation particulière de la molécule fait que le groupement méthyle est légèrement plus proche de la surface que l'atome de chlore. Néanmoins, la molécule forme une liaison relativement faible avec la surface ce qui explique qu'elle est très mobile sur celle-ci et désorbe facilement. Nous pouvons remarquer que les caractéristiques de l'adsorption de cette molécule sont relativement similaires à celles de  $\text{Cl}_2$ .

Dans cette thèse nous avons développé une surface de potentiel pour l'état fondamental et excité du système  $\text{Cl}_2$  - glace. Ces surfaces, couplées à l'étude de la dynamique de l'adsorption de la molécule de  $\text{Cl}_2$  sur la surface de glace, permettront dans une perspective proche d'étudier la photodissociation de cette molécule lorsqu'elle est adsorbée sur la glace et à l'intérieur de clathrates. De son côté l'étude de l'adsorption de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur la surface de glace nous a fourni un point de comparaison pour la dynamique de  $\text{Cl}_2$  et constituera aussi une première étape pour l'étude de sa photodissociation à la surface de la glace.

# **Sixième partie**

## **Annexes**

# Chapitre 9

## Méthode d'ajustement de courbe

### Méthode des moindres carrés

Soit  $x_i, y_i$  un jeu de  $N$  données à paramétrer par la fonction  $f(x_i, a)$  linéaire en  $a$ . La méthode des moindres carrés consiste à minimiser  $\chi^2$  défini de la façon suivante :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{y_i - f(x_i, a)}{\sigma_i} \right]^2$$

$\sigma_i$  est la déviation standard des données initiales.

$a$  sont les paramètres à déterminer pour que la fonction  $f(x)$  passe par un maximum de point  $y$ .

$\chi^2$  est minimum pour :

$$\nabla \chi^2 = 0$$

avec :

$$\nabla = \sum_{k=1}^M \frac{\delta}{\delta a_k} da_k$$

$M$  est le nombre de paramètres.

$\chi^2$  minimum équivaut à :

$$\nabla \chi^2 > 0$$

## Algorithme de Levenberg-Marquardt

Cet algorithme est principalement utilisé pour résoudre les problèmes de régression non linéaire appliqué à la méthode des moindres carrés car il permet d'obtenir une solution numérique lorsque le gradient de  $\chi^2$  n'est pas connu. Nous nous contenterons ici de faire une rapide description de la méthode. Une description détaillée de cette méthode peut être trouvée au chapitre 15 de *Numerical Recipes in fortran* [215].

Plaçons-nous dans le cas d'un problème où la fonction  $f(x_i, a)$  peut être non linéaire en  $a$  tout en gardant la même définition pour  $\chi^2$ . Dans ce cadre, la détermination des paramètres  $a$  doit s'effectuer de manière itérative. À première vue ce problème semble très différent du cas linéaire néanmoins si l'on est suffisamment proche du minimum nous pouvons supposer que la forme quadratique  $\chi^2(a) \approx \gamma - \mathbf{d} \cdot a + \frac{1}{2} a \cdot \mathbf{D} \cdot a$ , où  $\mathbf{d}$  est un vecteur de dimension  $M$  et  $\mathbf{D}$  une matrice  $M \times M$ , est une bonne approximation de  $\chi^2$ . Ceci nous permet d'utiliser la méthode de Gauss-Newton et d'écrire à partir du jeu de paramètres correspondant à l'itération  $j$  le jeu de paramètres  $a^{min}$  solution du problème :

$$a^{min} = a^j + \mathbf{D}^{-1} \cdot [-\nabla \chi^2(a^j)] \quad (9.1)$$

Comme ici nous essayons de minimiser le jeu de paramètres  $a$  nous pouvons aussi utiliser une autre méthode pour résoudre ce problème : un algorithme de descente. L'utilisation d'un tel algorithme nous permet d'écrire pour le jeu de coefficients  $a$  défini pour les itération  $j$  et  $j + 1$  :

$$a^{j+1} = a^j - \text{constante} \nabla \chi^2(a^j) \quad (9.2)$$

Si on pose  $[a] = \frac{1}{2} \mathbf{D}$  dans l'équation 9.1 on obtient le jeu d'équation :

$$\sum_{l=1}^M \alpha_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (9.3)$$

$$\beta_k = -\frac{1}{2} \frac{\delta \chi^2}{\delta a_k}$$

$$\alpha_{kl} = \frac{1}{2} \frac{\delta^2 \chi^2}{\delta a_k \delta a_l}$$

De même l'équation 9.2 devient :

$$\delta a_l = \text{constante} \beta_l \quad (9.4)$$

L'algorithme de Levenberg-Marquardt consiste à faire une interpolation entre les deux méthodes décrites par les formules 9.3 et 9.4. Afin de satisfaire le caractère sans dimension de  $\chi^2$  on peut remplacer l'équation 9.4 par :

$$\delta a_l = \frac{1}{\lambda \alpha_{ll}} \beta_l \quad (9.5)$$

En définissant une nouvelle matrice  $\alpha'$  nous pouvons combiner les équations 9.5 et 9.3 et obtenir l'équation suivante :

$$\sum_{l=1}^M \alpha'_{kl} \delta a_l = \beta_k \quad (9.6)$$

$$\alpha' = \begin{cases} \alpha_{jj}(1 + \lambda) & \text{si } j = k \\ \alpha_{jk} & \text{si } j \neq k \end{cases}$$

L'algorithme est décrit de la façon suivante :

---

**Algorithme 9.1** algorithme de Levenberg-Marquardt

---

1. Évaluer  $\chi^2$  pour un jeu de paramètres initiaux  $a$
  2. Choisir une faible valeur pour  $\lambda$ , par exemple  $\lambda = 0,001$
  3. Résoudre l'équation 9.6 pour  $\delta a$  et évaluer  $\chi^2(a + \delta a)$
  4. si  $\chi^2(a + \delta a) \geq \chi^2(a)$  augmenter  $\lambda$  d'un facteur 10 et retourner à 3
  5. si  $\chi^2(a + \delta a) < \chi^2(a)$  diminuer  $\lambda$  d'un facteur 10, remplacer la valeur de référence  $\chi^2(a)$  par  $\chi^2(a + \delta a)$  et retourner en 3
  6. continuer les itérations jusqu'à ce que la valeur de  $\chi^2$  soit diminuer de façon négligeable ( $\chi^2(j = m) - \chi^2(j = m + 1) \leq 10^{-3}$  par exemple)
-

# Chapitre 10

## Calcul des forces

Pour résoudre les équations de mouvement nous avons besoin de la dérivée analytique des formules servant à décrire l'énergie potentielle par rapport aux coordonnées  $q(i)$ , les composantes selon les trois directions de l'espace des atomes de chlores. Néanmoins notre surface de potentiel ne s'écrit pas directement en fonction des positions  $q(i)$  mais en fonction de  $R$ ,  $\vec{R}$  et  $R_{Cl_2}$ . La dérivée de l'énergie potentielle  $V(R, \vec{R}, R_{Cl_2})$  s'écrit donc :

$$\frac{d}{dq_i} V(R, \vec{R}, R_{Cl_2}) = \frac{d}{dR} V(R, \vec{R}, R_{Cl_2}) \frac{dR}{dq_i} + \frac{d}{d\vec{R}} V(R, \vec{R}, R_{Cl_2}) \frac{d\vec{R}}{dq_i} + \frac{d}{dR_{Cl_2}} V(R, \vec{R}, R_{Cl_2}) \frac{dR_{Cl_2}}{dq_i}$$

Cette dérivée nous donne donc directement accès aux forces exercées sur le système. La force exercée sur les atomes de  $Cl_2$  s'écrira  $\vec{F} = -\text{grad}V$  et l'action réciproque sur les molécules d'eau, sauf pour l'induction, s'écrira  $-\vec{F}$ .

En fonction de l'architecture utilisée pour les programme de dynamique nous pouvons également avoir besoin de la force exercée sur la molécule de  $Cl_2$  appliquée à son centre de masse. Cette force s'obtient relativement facilement à partir de celles calculées sur les atomes.

$$\vec{F} = \begin{cases} -\left(\frac{dV}{dq_1} + \frac{dV}{dq_4}\right) & \text{selon la direction x} \\ -\left(\frac{dV}{dq_2} + \frac{dV}{dq_5}\right) & \text{selon la direction y} \\ -\left(\frac{dV}{dq_3} + \frac{dV}{dq_6}\right) & \text{selon la direction z} \end{cases}$$

Pour le calcul de notre surface de potentiel nous utilisons plusieurs définitions de  $R$ .

$R_{mm}$  la distance entre deux sites des molécules d'eau. La dérivée par rapport à cette variable est nulle. La dérivée de l'énergie interne de l'eau par rapport au  $q_i$  est donc nulle.

$R_{mj}$  la distance entre le centre de masse de la molécule de polluant  $j$  et le site  $m$  de la molécule d'eau  $k$ . La dérivée de  $R$  s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{dR_{mj}}{dq_i} &= \frac{d}{dq_i} \left\{ \left[ \sum_{\alpha=1}^3 \left( \frac{q(\alpha) + q(\alpha+3)}{2} - w(k, m, \alpha) \right)^2 \right]^{1/2} \right\} \\ &= \begin{cases} \frac{1}{2R_{mj}} \left( \frac{q(1)+q(4)}{2} - w(k, m, 1) \right) & \text{si } q_i = q(1) \text{ ou } q(4) \\ \frac{1}{2R_{mj}} \left( \frac{q(2)+q(5)}{2} - w(k, m, 2) \right) & \text{si } q_i = q(2) \text{ ou } q(5) \\ \frac{1}{2R_{mj}} \left( \frac{q(3)+q(6)}{2} - w(k, m, 3) \right) & \text{si } q_i = q(3) \text{ ou } q(6) \end{cases} \end{aligned}$$

$R_{mi}$  la distance entre le site  $i$  de la molécule de polluant  $j$  et le site  $m$  de la molécule d'eau  $k$ . La dérivée de  $R$  s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \frac{dR_{mi}}{dq_i} &= \frac{d}{dq_i} \left\{ \left[ \sum_{\alpha=1}^3 (q_i - w(k, m, \alpha))^2 \right]^{1/2} \right\} \\ &= \begin{cases} \frac{q_i - w(k, m, 1)}{R_{mi}} & \text{si } q_i = q(1) \text{ ou } q(4) \\ \frac{q_i - w(k, m, 2)}{R_{mi}} & \text{si } q_i = q(2) \text{ ou } q(5) \\ \frac{q_i - w(k, m, 3)}{R_{mi}} & \text{si } q_i = q(3) \text{ ou } q(6) \end{cases} \end{aligned}$$



$R_{Cl_2}$  la distance entre les deux atomes de chlore. La dérivée de  $R$  s'écrit alors :

$$\frac{dR_{Cl_2}}{dq_i} = \frac{d}{dq_i} \left\{ \left[ \sum_{\alpha=1}^3 (q(\alpha) - q(\alpha+3))^2 \right]^{1/2} \right\}$$

$$= \begin{cases} \frac{q(1)-q(4)}{R_{Cl_2}} & \text{si } q_i = q(1) \\ \frac{q(2)-q(5)}{R_{Cl_2}} & \text{si } q_i = q(2) \\ \frac{q(3)-q(6)}{R_{Cl_2}} & \text{si } q_i = q(3) \\ -\frac{q(1)-q(4)}{R_{Cl_2}} & \text{si } q_i = q(4) \\ -\frac{q(2)-q(5)}{R_{Cl_2}} & \text{si } q_i = q(5) \\ -\frac{q(3)-q(6)}{R_{Cl_2}} & \text{si } q_i = q(6) \end{cases}$$

## Surface de potentiel interne de $Cl_2$

La dérivée de l'énergie interne de  $Cl_2$  écrit selon l'équation (4.2) s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dq_i} V_{Cl_2} &= \frac{d}{dq_i} \left( a^{int} \exp(-b^{int} R_{Cl_2}) (1 - c^{int} R_{Cl_2}) - \frac{C_6^{int}}{R_{Cl_2}^6 + \frac{d^{int}}{R_{Cl_2}^6}} + e^{int} \right) \\ &= \frac{d}{dR_{Cl_2}} \left( a^{int} \exp(-b^{int} R_{Cl_2}) (1 - c^{int} R_{Cl_2}) - \frac{C_6^{int}}{R_{Cl_2}^6 + \frac{d^{int}}{R_{Cl_2}^6}} + e^{int} \right) \frac{dR_{Cl_2}}{dq_i} \\ &= \left\{ -a^{int} \exp(-b^{int} R_{Cl_2}) (b^{int} (1 - c^{int} R_{Cl_2}) + c^{int}) + 6 \frac{C_6^{int} \left( R_{Cl_2}^5 - \frac{d^{int}}{R_{Cl_2}^7} \right)}{\left( R_{Cl_2}^6 + \frac{d^{int}}{R_{Cl_2}^6} \right)^2} \right\} \frac{dR_{Cl_2}}{dq_i} \end{aligned} \quad (10.1)$$

## Surface de potentiel d'interaction de l'état fondamental.

### Dispersion

La dérivée de la fonction de dispersion écrite selon les équations 5.2 et 5.29 s'écrit :

Pour la formule atome de Cl<sub>2</sub>- centre de masse de H<sub>2</sub>O :

$$\begin{aligned} \frac{dV_{disp}}{dq_i} &= \frac{d}{dR_{ki}} \left[ \sum_k \sum_i \left( F_D(R_{ki}) \frac{C_6^{ki}}{R_{ki}^6} \right) \right] \frac{dR_{ki}}{dq_i} \\ &= \begin{cases} \sum_k \sum_i \left( -6 \frac{C_6^{ki}}{R_{ki}^7} \frac{dR_{ki}}{dq_i} \right) & \text{si } R_{ki}^2 > (1,28R_{mki})^2 \\ \sum_k \sum_i \left[ \exp \left( - \left( 1,28 \frac{R_{mki}}{R_{ki}} - 1 \right)^2 \right) \times \right. \\ \left. \left( -\frac{6}{R_{ki}} + 2 \left( 1,28 \frac{R_{mki}}{R_{ki}} - 1 \right) \frac{R_{mki}}{R_{ki}^2} \right) \times \right. \\ \left. \left. \frac{C_6^{ki}}{R_{ki}^6} \frac{dR_{ki}}{dq_i} \right] \right] & \text{si } R_{ki}^2 < (1,28R_{mki})^2 \end{cases} \end{aligned} \quad (10.2)$$

### Répulsion

La dérivée de la répulsion (équation 5.2) s'écrit :

Pour la formule sans *damping* :

$$\begin{aligned} \frac{dV_{rep}}{dq_i} &= \frac{d}{dR_{mi}} \left[ \sum_k \sum_m \sum_i (A_{mi}^{rep} \exp(-B_{mi}^{rep} R_{mi})) \right] \frac{dR_{mi}}{dq_i} \\ &= \sum_k \sum_m \sum_i \left[ -A_{mi}^{rep} B_{mi}^{rep} \exp(-B_{mi}^{rep} R_{mi}) \frac{dR_{mi}}{dq_i} \right] \end{aligned} \quad (10.3)$$

Pour la formule rep3, on obtient (formule 5.33) :

$$\begin{aligned}
\frac{dV_{rep}}{dq_i} = & \sum_k \sum_m \sum_i \left\{ A_{mi}^{rep} \exp(-B_{mi}^{rep} R_{mi}) \left[ 2D_{mi}^{rep} C_{mi}^{rep} (R_{mi} - C_{mi}^{rep} R_{Cl_2}) \frac{dR_{Cl_2}}{dq_i} \times \right. \right. \\
& \left. \left. (-B_{mi}^{rep} [1 - D_{mi}^{rep} (R_{mi} - C_{mi}^{rep} R_{Cl_2})]^2) - 2D_{mi}^{rep} (R_{mi} - C_{mi}^{rep} R_{Cl_2}) \right] \frac{dR_{mi}}{dq_i} \right\} \\
& + \sum_k \sum_m \sum_i \left\{ A_{mi}^{rep} \exp(-E_{mi}^{rep} R_{mi}) \left[ -E_{mi}^{rep} \left( \exp\left(\frac{R_{i,m} - F_{i,m}^{rep}}{G_{i,m}^{rep}}\right) + 1 \right)^{-1} \right. \right. \\
& \left. \left. - \exp\left(\frac{R_{i,m} - F_{i,m}^{rep}}{G_{i,m}^{rep}}\right) \left( G_{i,m}^{rep} \left( \exp\left(\frac{R_{i,m} - F_{i,m}^{rep}}{G_{i,m}^{rep}}\right) + 1 \right)^2 \right)^{-1} \right] \right\} \frac{dR_{mi}}{dq_i}
\end{aligned} \quad (10.4)$$

## Électrostatique

La formule décrivant l'interaction dépend à la fois de  $R_{Cl_2}$ ,  $\vec{R}_{jm}$  et  $R_{jm}$ . Il faut donc être très prudent lorsqu'on écrit sa dérivée. La formule 5.43 peut être réécrite :

$$V_{elec} = \frac{1}{3} \left\{ \sum_{m \in H_2O} Q_m [(3V_1 - V_2) f_1 + V_1 f_2] \right\}$$

ou encore :

$$V_{elec} = \frac{1}{3} \left\{ \sum_{m \in H_2O} Q_m [g_1 V_1' - g_2 V_2'] \right\}$$

si l'on sépare les parties dépendant de  $R_{Cl_2}$  et  $\vec{R}_{jm}$  de celles dépendant uniquement de  $R_{jm}$ .

La formule sans *damping* (formule 5.13) s'écrivant :

$$V_{elec} = \frac{1}{3} \left\{ \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} Q_m (3V_1 - V_2) \right\}$$

avec :

$$f_1 = 1 - \exp\left(-a_{mj}^{ele} R_{mj}\right) \left(1 + a_{mj}^{ele} R_{mj}\right) \frac{(b_{mj}^{ele})^2}{((b_{mj}^{ele})^2 - (a_{mj}^{ele})^2)}$$

$$+ \exp\left(-b_{mj}^{ele} R_{mj}\right) \left(1 + b_{mj}^{ele} R_{mj}\right) \frac{(a_{mj}^{ele})^2}{((a_{mj}^{ele})^2 - (b_{mj}^{ele})^2)}$$

$$f_2 = \exp\left(-a_{mj}^{ele} R_{mj}\right) \frac{(b_{mj}^{ele})^2 (a_{mj}^{ele})^2 R_{mj}^2}{(b_{mj}^{ele})^2 - (a_{mj}^{ele})^2} + \exp\left(-b_{mj}^{ele} R_{mj}\right) \frac{(b_{mj}^{ele})^2 (a_{mj}^{ele})^2 R_{mj}^2}{(a_{mj}^{ele})^2 - (b_{mj}^{ele})^2}$$

$$g_1 = \frac{(3f_1 + f_2)}{R_{mj}^5}$$

$$g_2 = \frac{f_1}{R_{mj}^3}$$

$$V_1' = \vec{R}_{mj} \cdot \Theta^{Cl_2} \cdot \vec{R}_{mj}$$

$$V_2' = \text{Trace} \left( \Theta^{Cl_2} \right)$$

$$V_1 = \frac{\vec{R}_{mj} \cdot \Theta^{Cl_2} \cdot \vec{R}_{mj}}{R_{mj}^5}$$

$$V_2 = \frac{\text{Trace} \left( \Theta^{Cl_2} \right)}{R_{mj}^3}$$

La dérivée de l'énergie potentielle électrostatique s'écrit :

$$\frac{dV_{elec}}{dq_i} = \frac{1}{3} \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} Q_m \left[ \left( 3 \frac{dV_1}{dq_i} - \frac{dV_2}{dq_i} \right) f_1 + (3V_1 - V_2) \frac{df_1}{dq_i} + \frac{dV_1}{dq_i} f_2 + V_1 \frac{df_2}{dq_i} \right]$$

dans le premier cas et :

$$\begin{aligned}
\frac{dV_{elec}}{dq_i} &= \frac{1}{3} \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} Q_m \left[ \frac{dg_1}{dq_i} V'_1 + g_1 \frac{dV'_1}{dq_i} - \frac{dg_2}{dq_i} V'_2 - g_2 \frac{dV'_2}{dq_i} \right] \\
&= \frac{1}{3} \sum_{m \in \text{H}_2\text{O}} Q_m \left[ \left( \frac{dg_1}{dR_{mj}} V'_1 - \frac{dg_2}{dR_{mj}} V'_2 \right) \frac{dR_{mj}}{dq_i} + g_1 \frac{dV'_1}{dq_i} - g_2 \frac{dV'_2}{dq_i} \right] \quad (10.5)
\end{aligned}$$

dans le second. Cette seconde version est plus simple à dériver et par conséquent est celle que nous avons choisi de développer pour obtenir la dérivée de la formule avec *damping*. Chaque partie de la formule décrivant la surface de potentiel peut être dérivée séparément. Les dérivées des fonctions de *damping*  $f_1$  et  $f_2$  peuvent être écrites :

$$\begin{aligned}
\frac{df_1}{dq_i} &= \frac{df_1}{dR_{mj}} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \\
&= \frac{\left(b_{mj}^{ele}\right)^2 \left(a_{mj}^{ele}\right)^2 R_{mj}}{\left(b_{mj}^{ele}\right)^2 - \left(a_{mj}^{ele}\right)^2} \left( \exp\left(-a_{mj}^{ele} R_{mj}\right) + \exp\left(-b_{mj}^{ele} R_{mj}\right) \right) \frac{dR_{mj}}{dq_i} \\
\frac{df_2}{dq_i} &= \frac{df_2}{dR_{mj}} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \\
&= \frac{\left(b_{mj}^{ele}\right)^2 \left(a_{mj}^{ele}\right)^2 R_{mj}}{\left(b_{mj}^{ele}\right)^2 - \left(a_{mj}^{ele}\right)^2} \left[ \exp\left(-a_{mj}^{ele} R_{mj}\right) \left(2 - a_{mj}^{ele} R_{mj}\right) - \exp\left(-b_{mj}^{ele} R_{mj}\right) \left(2 - b_{mj}^{ele} R_{mj}\right) \right] \frac{dR_{mj}}{dq_i}
\end{aligned}$$

D'où les dérivées de  $g_1$  et  $g_2$  :

$$\frac{dg_1}{dq_i} = \frac{3 \frac{df_1}{dq_i} + \frac{df_2}{dq_i}}{R_{mj}^5} - 5 \frac{3f_1 + f_2}{R_{mj}^6} \frac{dR_{mj}}{dq_i}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dg_1}{dq_i} &= \left\{ \left( \frac{(b_{mj}^{ele})^2 (a_{mj}^{ele})^2}{(b_{mj}^{ele})^2 - (a_{mj}^{ele})^2} \left[ \frac{\exp(-a_{mj}^{ele} R_{mj}) (5 - a_{mj}^{ele} R_{mj})}{R_{mj}^5} \right. \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \left. + \frac{\exp(-b_{mj}^{ele} R_{mj}) (1 + b_{mj}^{ele} R_{mj})}{R_{mj}^5} \right] \right) - \frac{5(3f_1 + f_2)}{R_{mj}^7} \right\} \times \\
&\quad \left\{ \left( \frac{q(1) + q(4)}{2} - w(k, m, 1) \right) \frac{d(q(1) + q(4))}{dq_i} + \left( \frac{q(2) + q(5)}{2} - w(k, m, 2) \right) \right. \\
&\quad \left. \frac{d(q(2) + q(5))}{dq_i} \right\} + \left\{ \left( \frac{q(3) + q(6)}{2} - w(k, m, 3) \right) \frac{d(q(3) + q(6))}{dq_i} \right\} \frac{1}{2} \\
\frac{dg_2}{dq_i} &= \frac{\frac{df_1}{dq_i}}{R_{mj}^3} - 3 \frac{f_1}{R_{mj}^4} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \\
&= \frac{1}{2} \left\{ \frac{(b_{mj}^{ele})^2 (a_{mj}^{ele})^2}{(b_{mj}^{ele})^2 - (a_{mj}^{ele})^2} \frac{\exp(-a_{mj}^{ele} R_{mj}) + \exp(-b_{mj}^{ele} R_{mj})}{R_{mj}^3} - 3 \frac{f_1}{R_{mj}^5} \right\} \times \\
&\quad \left\{ \left( \frac{q(1) + q(4)}{2} - w(k, m, 1) \right) \frac{d(q(1) + q(4))}{dq_i} + \left( \frac{q(2) + q(5)}{2} - w(k, m, 2) \right) \frac{d(q(2) + q(5))}{dq_i} \right. \\
&\quad \left. + \left( \frac{q(3) + q(6)}{2} - w(k, m, 3) \right) \frac{d(q(3) + q(6))}{dq_i} \right\}
\end{aligned}$$

Les deux dernières parties dépendant de  $R_{Cl_2}$  et  $\vec{R}_{jm}$  s'écrivent :

$$\begin{aligned}
\frac{dV_1'}{dq_i} &= \frac{d\vec{R}_{mj}}{dq_i} \cdot \Theta^{Cl_2} \cdot \vec{R}_{mj} + \vec{R}_{mj} \cdot \frac{d\Theta^{Cl_2}}{dq_i} \cdot \vec{R}_{mj} + \vec{R}_{mj} \cdot \Theta^{Cl_2} \cdot \frac{d\vec{R}_{mj}}{dq_i} \\
\frac{dV_2'}{dq_i} &= \text{Trace} \left( \frac{d\Theta^{Cl_2}}{dq_i} \right)
\end{aligned}$$

Dans le cas de la surface de potentiel sans *damping* la dérivée de la partie  $V_1$  de la surface d'énergie potentielle peut s'écrire :

$$\begin{aligned}
 \frac{dV_1}{dq_i} &= \frac{d}{dR_{mj}} \left( \frac{\vec{R}_{mj} \cdot \Theta^{Cl_2} \cdot \vec{R}_{mj}}{R_{mj}^5} \right) \frac{dR_{mj}}{dq_i} \\
 &= \frac{-5\vec{R}_{mj} \cdot \Theta^{Cl_2} \cdot \vec{R}_{mj}}{R_{mj}^6} \frac{dR_{mj}}{dq_i} + \frac{1}{R_{mj}^5} \vec{R}_{mj} \cdot \frac{d\Theta^{Cl_2}}{dq_i} \cdot \vec{R}_{mj} \\
 &\quad + \frac{1}{R_{mj}^5} \left( \frac{d\vec{R}_{mj}}{dq_i} \cdot \Theta^{Cl_2} \cdot \vec{R}_{mj} + \vec{R}_{mj} \cdot \Theta^{Cl_2} \cdot \frac{d\vec{R}_{mj}}{dq_i} \right)
 \end{aligned}$$

et la dérivée de la partie  $V_2$  de la surface d'énergie potentielle s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \frac{dV_2}{dq_i} &= \frac{d}{dR_{mj}} \left( \frac{\text{Trace}\Theta^{Cl_2}}{R_{mj}^3} \right) \frac{dR_{mj}}{dq_i} \\
 &= \frac{\text{Trace}\left(\frac{d\Theta^{Cl_2}}{dq_i}\right)}{R_{mj}^3} - 3 \frac{\text{Trace}\Theta^{Cl_2}}{R_{mj}^4} \frac{dR_{mj}}{dq_i}
 \end{aligned}$$

Pour toutes ces dérivées nous avons besoin de la dérivée de  $\vec{R}_{jm}$  par rapport au  $q_i$ . Cette dérivée s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\vec{R}_{mj}}{dq_i} &= \frac{d}{dq_i} \begin{cases} \frac{q(1)+q(4)}{2} - w(k, m, 1) \\ \frac{q(2)+q(5)}{2} - w(k, m, 2) \\ \frac{q(3)+q(6)}{2} - w(k, m, 3) \end{cases} \\
 &= \begin{cases} \left(\frac{1}{2}, 0, 0\right) & \text{si } q_i = q(1) \text{ ou } q(4) \\ \left(0, \frac{1}{2}, 0\right) & \text{si } q_i = q(2) \text{ ou } q(5) \\ \left(0, 0, \frac{1}{2}\right) & \text{si } q_i = q(3) \text{ ou } q(6) \end{cases}
 \end{aligned}$$

L'autre dérivée dont nous avons besoin est celle de la matrice du quadripôle. Cette

matrice s'obtient de la façon suivante.

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta^{Cl_2}}{dq_i} &= \frac{d}{dq_i} \left( P \cdot \Theta^{mol} \cdot P^{-1} \right) \\ &= \frac{dP}{dq_i} \cdot \Theta^{mol} \cdot P^{-1} + P \cdot \frac{d\Theta^{mol}}{dq_i} \cdot P^{-1} + P \cdot \Theta^{mol} \cdot \frac{dP^{-1}}{dq_i} \end{aligned}$$

Avec la dérivée de la matrice de passage P qui peut s'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dq_i} &= \begin{pmatrix} \frac{d}{dq_i} (\cos \varphi) \cos \theta + \cos \varphi \frac{d}{dq_i} (\cos \theta) & -\frac{d}{dq_i} (\sin \varphi) & \frac{d}{dq_i} (\cos \varphi) \sin \theta + \cos \varphi \frac{d}{dq_i} (\sin \theta) \\ \frac{d}{dq_i} (\sin \varphi) \cos \theta + \sin \varphi \frac{d}{dq_i} (\cos \theta) & \frac{d}{dq_i} (\cos \varphi) & \frac{d}{dq_i} (\sin \varphi) \sin \theta + \sin \varphi \frac{d}{dq_i} (\sin \theta) \\ -\frac{d}{dq_i} (\sin \theta) & 0 & \frac{d}{dq_i} (\cos \theta) \end{pmatrix} \\ \frac{d \cos \varphi}{dq_i} &= \frac{1}{\left( (q(1) - q(4))^2 + (q(2) - q(5))^2 \right)^{1/2}} \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} \\ &\quad - \frac{q(1) - q(4)}{\left( (q(1) - q(4))^2 + (q(2) - q(5))^2 \right)^{3/2}} \left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} \right. \\ &\quad \left. + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} \right] \\ \frac{d \sin \varphi}{dq_i} &= \frac{1}{\left( (q(1) - q(4))^2 + (q(2) - q(5))^2 \right)^{1/2}} \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} \\ &\quad - \frac{q(2) - q(5)}{\left( (q(1) - q(4))^2 + (q(2) - q(5))^2 \right)^{3/2}} \left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} \right. \\ &\quad \left. + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} \right] \\ \frac{d \cos \theta}{dq_i} &= \frac{1}{R_{Cl_2}} \frac{d(q(3) - q(6))}{dq_i} - \frac{q(3) - q(6)}{R_{Cl_2}^3} \left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} \right. \\ &\quad \left. + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} + (q(3) - q(6)) \frac{d(q(3) - q(6))}{dq_i} \right] \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \frac{d \sin \theta}{dq_i} &= \frac{1}{R_{Cl_2} \left( (q(1) - q(4))^2 + (q(2) - q(5))^2 \right)^{1/2}} \times \\ &\left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} \right] \\ &- \frac{\left( (q(1) - q(4))^2 + (q(2) - q(5))^2 \right)^{1/2}}{R_{Cl_2}^3} \left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} \right. \\ &\left. + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} + (q(3) - q(6)) \frac{d(q(3) - q(6))}{dq_i} \right] \end{aligned}$$

La dérivée de la matrice inverse de  $P$  est la matrice inverse de la dérivée de  $P$  :

$$\frac{dP^{-1}}{dq_i} = \left( \frac{dP}{dq_i} \right)^{-1}$$

La dérivée de la matrice du quadripôle dans le repère moléculaire est :

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta^{mol}}{dq_i} &= \begin{pmatrix} \frac{d}{dq_i} \Theta_{xx}^{mol} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{d}{dq_i} \Theta_{yy}^{mol} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{d}{dq_i} \Theta_{zz}^{mol} \end{pmatrix} \\ \frac{d\Theta_{xx}^{mol}(R_{l_2})}{dq_i} &= \frac{d\Theta_{yy}^{mol}(R_{l_2})}{dq_i} = -\frac{1}{2} \frac{d\Theta_{zz}^{mol}(R_{l_2})}{dq_i} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta_{xx}^{mol}(R_{Cl_2})}{dq_i} &= c_1^f \left\{ \left[ \exp(-c_2^f R_{Cl_2}) \left( -c_2^f (1 - c_3^f R_{Cl_2}) - c_3^f \right) + 6c_4^f \left( R_{Cl_2}^5 - \frac{c_5^f}{R_{Cl_2}^7} \right) / \left( R_{Cl_2}^6 + \frac{c_5^f}{R_{Cl_2}^6} \right)^2 \right] \times \right. \\ & \quad \left. 1 / \exp\left(\frac{R_{Cl_2} - c_6^f}{c_7^f}\right) + 1 + \left[ \exp(-c_2^f R_{Cl_2}) \left( 1 - c_3^f R_{Cl_2} \right) - c_4^f / R_{Cl_2}^6 + \frac{c_5^f}{R_{Cl_2}^6} \right] \times \right. \\ & \quad \left. \left( -\exp\left(\frac{R_{Cl_2} - c_6^f}{c_7^f}\right) \right) / c_7^f \left( \exp\left(\frac{R_{Cl_2} - c_6^f}{c_7^f}\right) + 1 \right)^2 \right\} \left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} \right. \\ & \quad \left. + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} + (q(3) - q(6)) \frac{d(q(3) - q(6))}{dq_i} \right] \frac{1}{R_{Cl_2}} \end{aligned}$$

Pour la partie de la surface d'énergie potentielle avec le *cut-off* (c'est-à-dire pour des distances entre  $r^{cutoff}$  et  $r^{cutoff} - 2$ ) la dérivée devient dans le cas de l'utilisation de la formule 5.47 comme fonction de *cut-off* :

$$\begin{aligned} \frac{dV_{elec}}{dq_i} &= \frac{1}{3} \sum_{m \in H_2O} \left\{ Q_m \left[ g_1 \frac{dV_1'}{dq_i} - g_2 \frac{dV_2'}{dq_i} + \left( \frac{dg_1}{dR_{mj}} V_1' - \frac{dg_2}{dR_{mj}} V_2' \right) \frac{dR_{mj}}{dq_i} \right] \times \right. \\ & \quad \left. \left( R_{mj}/2 - \frac{r^{cutoff} - 2}{2} \right) + Q_m \left[ g_1 V_1' - g_2 V_2' \right] \left( \frac{1}{2} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \right) \right\} \quad (10.6) \end{aligned}$$

Dans le cas de l'utilisation de la formule 5.48 comme fonction de *cut-off* la formule de la dérivée devient quelque soit la distance  $R$  :

$$\begin{aligned} \frac{dV_{elec}}{dq_i} &= \frac{1}{3} \sum_{m \in H_2O} \left\{ Q_m \left[ g_1 \frac{dV_1'}{dq_i} - g_2 \frac{dV_2'}{dq_i} + \left( \frac{dg_1}{dR_{mj}} V_1' - \frac{dg_2}{dR_{mj}} V_2' \right) \frac{dR_{mj}}{dq_i} \right] \times \right. \\ & \quad \left. \left( 1 - \frac{1}{1 + \exp(4,5(R - r^{cutoff} + 1))} \right) \right. \\ & \quad \left. + Q_m \left[ g_1 V_1' - g_2 V_2' \right] \left( \frac{4,5 \exp(4,5(R - r^{cutoff} + 1))}{(1 + \exp(4,5(R - r^{cutoff} + 1)))^2} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \right) \right\} \quad (10.7) \end{aligned}$$

## Induction

Comme pour l'électrostatique l'induction est à la fois fonction de  $R_{Cl_2}$  et de  $R_{mj}$ . Comme pour le calcul de l'énergie nous ne calculons que la force exercée par l'ensemble des molécules d'eau sur la molécule de  $Cl_2$ . La dérivée de l'énergie d'induction s'écrit.

$$\begin{aligned}
 \frac{dV_{ind}}{dq_i} &= -\frac{1}{2} \frac{d}{dq_i} \left[ \left( \sum_{m \in H_2O} \vec{F}_{mj} \right) \cdot \alpha^{Cl_2} \cdot \left( \sum_{m \in H_2O} \vec{F}_{mj} \right) \right] \\
 &= -\frac{1}{2} \left\{ \left( \sum_{m \in H_2O} \frac{d}{dq_i} \vec{F}_{mj} \right) \cdot \alpha^{Cl_2} \cdot \left( \sum_{m \in H_2O} \vec{F}_{mj} \right) + \left( \sum_{m \in H_2O} \vec{F}_{mj} \right) \cdot \alpha^{Cl_2} \cdot \left( \sum_{m \in H_2O} \frac{d}{dq_i} \vec{F}_{mj} \right) \right. \\
 &\quad \left. + \left( \sum_{m \in H_2O} \vec{F}_{mj} \right) \cdot \frac{d\alpha^{Cl_2}}{dq_i} \cdot \left( \sum_{m \in H_2O} \vec{F}_{mj} \right) \right\} \quad (10.8)
 \end{aligned}$$

avec la dérivée du champ créé par la charge en  $m$  :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\vec{F}_{mj}}{dq_i} &= \frac{d}{dR_{mj}} \left( \sum_{m \in H_2O} Q_m \frac{\vec{R}_{mj}}{R_{mj}^3} \left( 1 - \exp(-a_{mj}^{ind} R_{mj}) \left( 1 + b_{mj}^{ind} R_{mj} + c_{mj}^{ind} R_{mj}^2 + d_{mj}^{ind} R_{mj}^3 \right) \right) \right) \frac{dR_{mj}}{dq_i} \\
 &= \sum_{m \in H_2O} Q_m \left\{ \left[ \frac{1}{R_{mj}^3} \frac{d\vec{R}_{mj}}{dq_i} - 3 \frac{\vec{R}_{mj}}{R_{mj}^4} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \right] \left( 1 - \exp(-a_{mj}^{ind} R_{mj}) \times \right. \right. \\
 &\quad \left. \left( 1 + b_{mj}^{ind} R_{mj} + c_{mj}^{ind} R_{mj}^2 + d_{mj}^{ind} R_{mj}^3 \right) \right) - \frac{\vec{R}_{mj}}{R_{mj}^3} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \left[ \exp(-a_{mj}^{ind} R_{mj}) \times \right. \\
 &\quad \left. \left. \left( -a_{mj}^{ind} \left( 1 + b_{mj}^{ind} R_{mj} + c_{mj}^{ind} R_{mj}^2 + d_{mj}^{ind} R_{mj}^3 \right) + b_{mj}^{ind} + 2c_{mj}^{ind} R_{mj} + 3d_{mj}^{ind} R_{mj}^2 \right) \right] \right\}
 \end{aligned}$$

et la dérivée de la matrice de polarisabilité :

$$\begin{aligned}
 \frac{d\alpha^{Cl_2}}{dq_i} &= \frac{d}{dq_i} \left( P \cdot \alpha^{mol} \cdot P^{-1} \right) \\
 &= \frac{dP}{dq_i} \cdot \alpha^{mol} \cdot P^{-1} + P \cdot \frac{d\alpha^{mol}}{dq_i} \cdot P^{-1} + P \cdot \alpha^{mol} \cdot \frac{dP^{-1}}{dq_i}
 \end{aligned}$$

La dérivée de la matrice de rotation a été décrite lors de la description de la dérivée de la matrice du quadripôle. La dérivée de la matrice de polarisabilité dans le repère moléculaire

s'écrit :

$$\frac{d\alpha^{mol}}{dq_i} = \begin{pmatrix} \frac{d\alpha_{xx}^{mol}}{dq_i} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{d\alpha_{yy}^{mol}}{dq_i} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{d\alpha_{zz}^{mol}}{dq_i} \end{pmatrix}$$

$$\frac{d\alpha_{xx}^{mol}}{dq_i} = \frac{d\alpha_{yy}^{mol}}{dq_i}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha_{xx}^{mol}}{dq_i} &= a_1^f \left\{ \left[ -\exp\left(-R_{Cl_2} a_2^f\right) \left(a_2^f \left(1 - a_3^f R_{Cl_2}\right) + a_3^f\right) + 6a_4^f \left(R_{Cl_2}^5 - \frac{a_5^f}{R_{Cl_2}^f}\right) / \left(R_{Cl_2}^6 + \frac{a_5^f}{R_{Cl_2}^6}\right)^2 \right] \times \right. \\ &\quad \frac{1}{\exp\left(\frac{R_{Cl_2} - a_6^f}{a_7^f}\right) + 1} + \left[ \exp\left(-R_{Cl_2} a_2^f\right) \left(1 - a_3^f R_{Cl_2}\right) - a_4^f / \left(R_{Cl_2}^6 + \frac{a_5^f}{R_{Cl_2}^6}\right) \right] \times \\ &\quad \left. \left( -\exp\left(\frac{R_{Cl_2} - a_6^f}{a_7^f}\right) / a_7^f \left( \exp\left(\frac{R_{Cl_2} - a_6^f}{a_7^f}\right) + 1 \right)^2 \right) \right\} \left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} \right. \\ &\quad \left. + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} + (q(3) - q(6)) \frac{d(q(3) - q(6))}{dq_i} \right] \frac{1}{R_{Cl_2}} \\ \frac{d\alpha_{zz}^{mol}}{dq_i} &= b_1^f \left\{ \left[ -\exp\left(-R_{Cl_2} b_2^f\right) \left(b_2^f \left(1 - b_3^f R_{Cl_2}\right) + b_3^f\right) + 6b_4^f \left(R_{Cl_2}^5 - \frac{b_5^f}{R_{Cl_2}^f}\right) / \left(R_{Cl_2}^6 + \frac{b_5^f}{R_{Cl_2}^6}\right)^2 \right] \times \right. \\ &\quad \frac{1}{\exp\left(\frac{R_{Cl_2} - b_6^f}{b_7^f}\right) + 1} + \left[ \exp\left(-R_{Cl_2} b_2^f\right) \left(1 - b_3^f R_{Cl_2}\right) - b_4^f / \left(R_{Cl_2}^6 + \frac{b_5^f}{R_{Cl_2}^6}\right) \right] \times \\ &\quad \left. \left( -\exp\left(\frac{R_{Cl_2} - b_6^f}{b_7^f}\right) / b_7^f \left( \exp\left(\frac{R_{Cl_2} - b_6^f}{b_7^f}\right) + 1 \right)^2 \right) \right\} \left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} \right. \\ &\quad \left. + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} + (q(3) - q(6)) \frac{d(q(3) - q(6))}{dq_i} \right] \frac{1}{R_{Cl_2}} \end{aligned}$$

Pour le cas où l'on utilise la formule 5.47 pour le *cut-off* la partie du champ avec le *cut-off* (c'est-à-dire pour les distances entre  $r^{cutoff}$  et  $r^{cutoff} - 2$ ) la dérivée devient :

$$\begin{aligned}
\frac{d\vec{F}_{mj}}{dq_i} = \sum_{m \in H_2O} Q_m \left\{ \left[ \frac{1}{R_{mj}^3} \frac{d\vec{R}_{mj}}{dq_i} - 3 \frac{\vec{R}_{mj}}{R_{mj}^4} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \right] \left( 1 - \exp \left( -a_{mj}^{ind} R_{mj} \right) \times \right. \right. \\
\left. \left( 1 + b_{mj}^{ind} R_{mj} + c_{mj}^{ind} R_{mj}^2 + d_{mj}^{ind} R_{mj}^3 \right) \right) - \frac{\vec{R}_{mj}}{R_{mj}^3} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \left[ \exp \left( -a_{mj}^{ind} R_{mj} \right) \times \right. \\
\left. \left. \left( -a_{mj}^{ind} \left( 1 + b_{mj}^{ind} R_{mj} + c_{mj}^{ind} R_{mj}^2 + d_{mj}^{ind} R_{mj}^3 \right) + b_{mj}^{ind} + 2c_{mj}^{ind} R_{mj} + 3d_{mj}^{ind} R_{mj}^2 \right) \right] \right\} \times \\
\left( R_{mj}/2 - \frac{r^{cutoff} - 2}{2} \right) + -Q_m \frac{R_{mi\alpha}}{R_{mi}^3} \left( 1 - \exp \left( -a_{mi}^{ind} R_{mi} \right) \times \right. \\
\left. \left[ 1 + b_{mi}^{ind} R_{mi} + c_{mi}^{ind} R_{mi}^2 + d_{mi}^{ind} R_{mi}^3 \right] \right) \left( \frac{1}{2} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \right) \tag{10.9}
\end{aligned}$$

Dans le cas où l'on utilise la formule 5.48 comme fonction de *cut-off* la dérivée s'écrit quel que soit la distance  $R$  :

$$\begin{aligned}
\frac{d\vec{F}_{mj}}{dq_i} = \sum_{m \in H_2O} Q_m \left\{ \left[ \frac{1}{R_{mj}^3} \frac{d\vec{R}_{mj}}{dq_i} - 3 \frac{\vec{R}_{mj}}{R_{mj}^4} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \right] \left( 1 - \exp \left( -a_{mj}^{ind} R_{mj} \right) \times \right. \right. \\
\left. \left( 1 + b_{mj}^{ind} R_{mj} + c_{mj}^{ind} R_{mj}^2 + d_{mj}^{ind} R_{mj}^3 \right) \right) - \frac{\vec{R}_{mj}}{R_{mj}^3} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \left[ \exp \left( -a_{mj}^{ind} R_{mj} \right) \times \right. \\
\left. \left. \left( -a_{mj}^{ind} \left( 1 + b_{mj}^{ind} R_{mj} + c_{mj}^{ind} R_{mj}^2 + d_{mj}^{ind} R_{mj}^3 \right) + b_{mj}^{ind} + 2c_{mj}^{ind} R_{mj} + 3d_{mj}^{ind} R_{mj}^2 \right) \right] \right\} \times \\
\left( 1 - \frac{1}{1 + \exp(4,5(R - r^{cutoff} + 1))} \right) + -Q_m \frac{R_{mi\alpha}}{R_{mi}^3} \left( 1 - \exp \left( -a_{mi}^{ind} R_{mi} \right) \times \right. \\
\left. \left[ 1 + b_{mi}^{ind} R_{mi} + c_{mi}^{ind} R_{mi}^2 + d_{mi}^{ind} R_{mi}^3 \right] \right) \left( \frac{4,5 \exp(4,5(R - r^{cutoff} + 1))}{(1 + \exp(4,5(R - r^{cutoff} + 1)))^2} \frac{dR_{mj}}{dq_i} \right) \tag{10.10}
\end{aligned}$$

## Surface d'énergie potentielle d'interaction pour l'état excité.

La plupart des formules restent les mêmes. Seules les formules pour le calcul des composantes des matrices du quadripôle et de la polarisabilité changent.

### quadripôle de Cl<sub>2</sub>

La dérivée de la matrice du quadripôle de l'état excité dans le repère moléculaire s'écrit :

$$\frac{d\Theta^{mol}}{dq_i} = \begin{pmatrix} \frac{d\Theta_{xx}^{mol}}{dq_i} & \frac{d\Theta_{xy}^{mol}}{dq_i} & 0 \\ \frac{d\Theta_{yx}^{mol}}{dq_i} & \frac{d\Theta_{yy}^{mol}}{dq_i} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{d\Theta_{zz}^{mol}}{dq_i} \end{pmatrix}$$

Où les différentes composantes s'obtiennent par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta_{xx}^{mol}}{dq_i} &= \left\{ -c_{11}^{ex} \left[ (c_{12}^{ex} + c_{14}^{ex}) \exp\left(-R_{Cl_2} c_{12}^{ex} \frac{R_{Cl_2} - c_{13}^{ex}}{c_{14}^{ex}}\right) + c_{12}^{ex} \exp(-R_{Cl_2} c_{12}^{ex}) \right] / \left[ \exp\left(\frac{R_{Cl_2} - c_{13}^{ex}}{c_{14}^{ex}}\right) + 1 \right]^2 \right. \\ &\quad \left. - 2c_{15}^{ex} c_{16}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{17}^{ex}) \exp\left(-c_{16}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{17}^{ex})^2\right) \right\} \left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} \right. \\ &\quad \left. + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} + (q(3) - q(6)) \frac{d(q(3) - q(6))}{dq_i} \right] \frac{1}{R_{Cl_2}} \\ \frac{d\Theta_{yy}^{mol}}{dq_i} &= \left\{ -c_{21}^{ex} \left[ (c_{22}^{ex} + c_{24}^{ex}) \exp\left(-R_{Cl_2} c_{22}^{ex} \frac{R_{Cl_2} - c_{23}^{ex}}{c_{24}^{ex}}\right) + c_{22}^{ex} \exp(-R_{Cl_2} c_{22}^{ex}) \right] / \left[ \exp\left(\frac{R_{Cl_2} - c_{23}^{ex}}{c_{24}^{ex}}\right) + 1 \right]^2 \right. \\ &\quad \left. - 2c_{25}^{ex} c_{26}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{27}^{ex}) \exp\left(-c_{26}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{27}^{ex})^2\right) \right\} \left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} \right. \\ &\quad \left. + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} + (q(3) - q(6)) \frac{d(q(3) - q(6))}{dq_i} \right] \frac{1}{R_{Cl_2}} \end{aligned}$$

$$\frac{d\Theta_{zz}^{mol}}{dq_i} = \left\{ -c_{31}^{ex} \left[ (c_{32}^{ex} + c_{34}^{ex}) \exp\left(-R_{Cl_2} c_{32}^{ex} \frac{R_{Cl_2} - c_{33}^{ex}}{c_{34}^{ex}}\right) + c_{32}^{ex} \exp(-R_{Cl_2} c_{32}^{ex}) \right] / \left[ \exp\left(\frac{R_{Cl_2} - c_{33}^{ex}}{c_{34}^{ex}}\right) + 1 \right]^2 \right. \\ \left. - 2c_{35}^{ex} c_{36}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{37}^{ex}) \exp\left(-c_{36}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{37}^{ex})^2\right) \right\} \left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} \right. \\ \left. + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} + (q(3) - q(6)) \frac{d(q(3) - q(6))}{dq_i} \right] \frac{1}{R_{Cl_2}}$$

$$\frac{d\Theta_{xy}^{mol}}{dq_i} = \frac{d\Theta_{yx}^{mol}}{dq_i}$$

$$\frac{d\Theta_{xy}^{mol}}{dq_i} = \left\{ -2 \left[ \frac{c_{41}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{43}^{ex})}{(c_{42}^{ex} + (R_{Cl_2} - c_{43}^{ex})^2)^2} + c_{44}^{ex} c_{45}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{46}^{ex}) \exp\left(-c_{45}^{ex} (R_{Cl_2} - c_{46}^{ex})^2\right) \right] \right. \\ \left. - \frac{c_{47}^{ex}}{R_{Cl_2}^2} \right\} \left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} \right. \\ \left. + (q(3) - q(6)) \frac{d(q(3) - q(6))}{dq_i} \right] \frac{1}{R_{Cl_2}}$$

### polarisabilité de Cl<sub>2</sub>

La dérivée de la matrice de polarisabilité s'écrit :

$$\frac{d\alpha^{mol}}{dq_i} = \begin{pmatrix} \frac{d\alpha_{xx}^{mol}}{dq_i} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{d\alpha_{yy}^{mol}}{dq_i} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{d\alpha_{zz}^{mol}}{dq_i} \end{pmatrix}$$

Où les différentes composantes sont définies selon :

$$\frac{d\alpha_{xx}^{mol}}{dq_i} = \frac{d\alpha_{yy}^{mol}}{dq_i}$$

$$\frac{d\alpha_{xx}^{mol}}{dq_i} = \left\{ a_1^{ex} [-a_2^{ex} (1 - a_3^{ex} R_{Cl_2}) - a_3^{ex}] \exp(-a_2^{ex} R_{Cl_2}) + \frac{6a_4^{ex} \left( R_{Cl_2}^5 - \frac{a_5^{ex}}{R_{Cl_2}^7} \right)}{\left( R_{Cl_2}^6 + \frac{a_5^{ex}}{R_{Cl_2}^6} \right)^2} \right\} \times$$

$$\left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} + (q(3) - q(6)) \frac{d(q(3) - q(6))}{dq_i} \right] \frac{1}{R_{Cl_2}}$$

$$\frac{d\alpha_{zz}^{mol}}{dq_i} = \left\{ b_1^{ex} [-b_2^{ex} (1 - b_3^{ex} R_{Cl_2}) - b_3^{ex}] \exp(-b_2^{ex} R_{Cl_2}) + \frac{6b_4^{ex} \left( R_{Cl_2}^5 - \frac{b_5^{ex}}{R_{Cl_2}^7} \right)}{\left( R_{Cl_2}^6 + \frac{b_5^{ex}}{R_{Cl_2}^6} \right)^2} \right\} \times$$

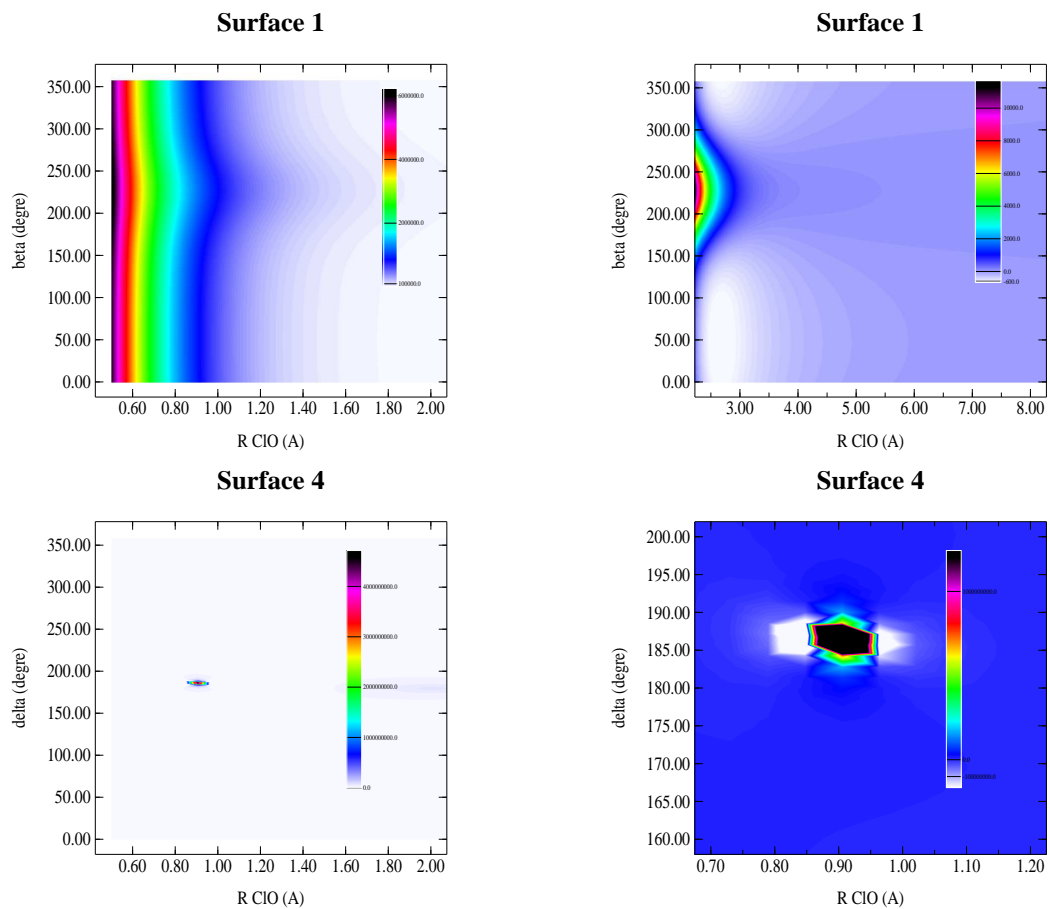
$$\left[ (q(1) - q(4)) \frac{d(q(1) - q(4))}{dq_i} + (q(2) - q(5)) \frac{d(q(2) - q(5))}{dq_i} + (q(3) - q(6)) \frac{d(q(3) - q(6))}{dq_i} \right] \frac{1}{R_{Cl_2}}$$

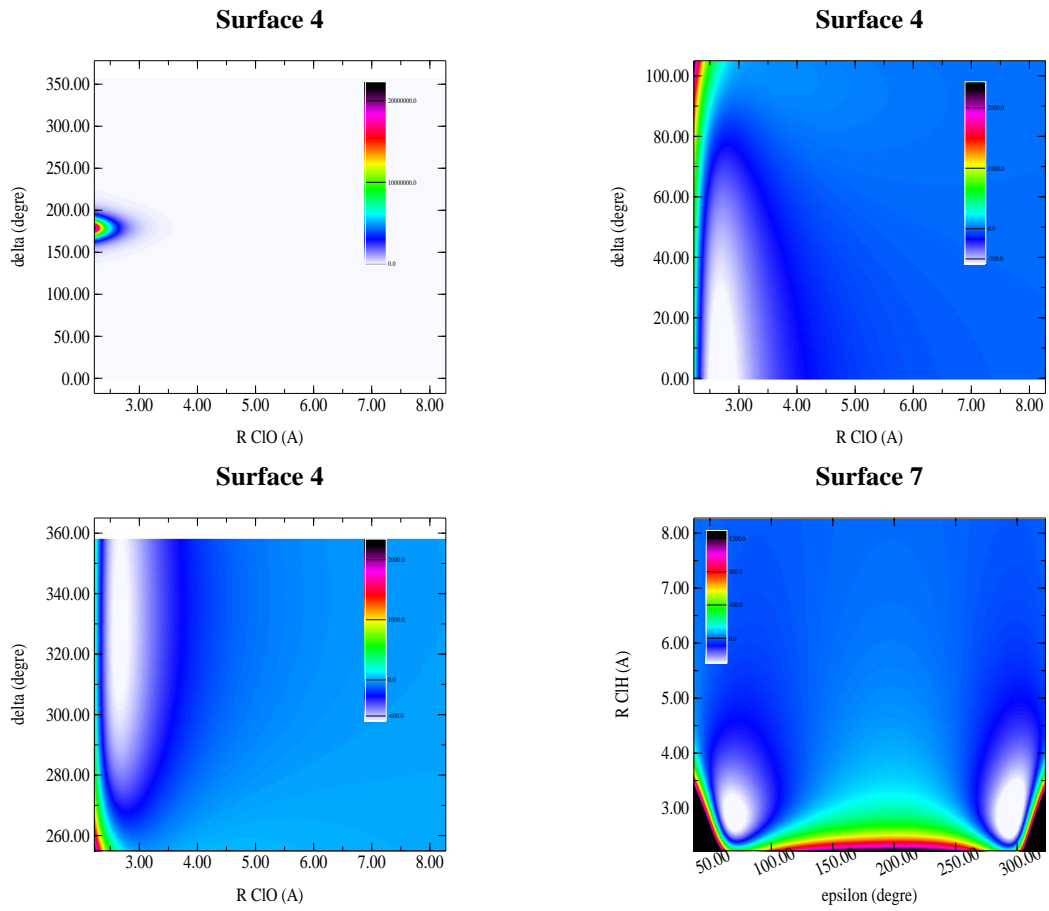


# Chapitre 11

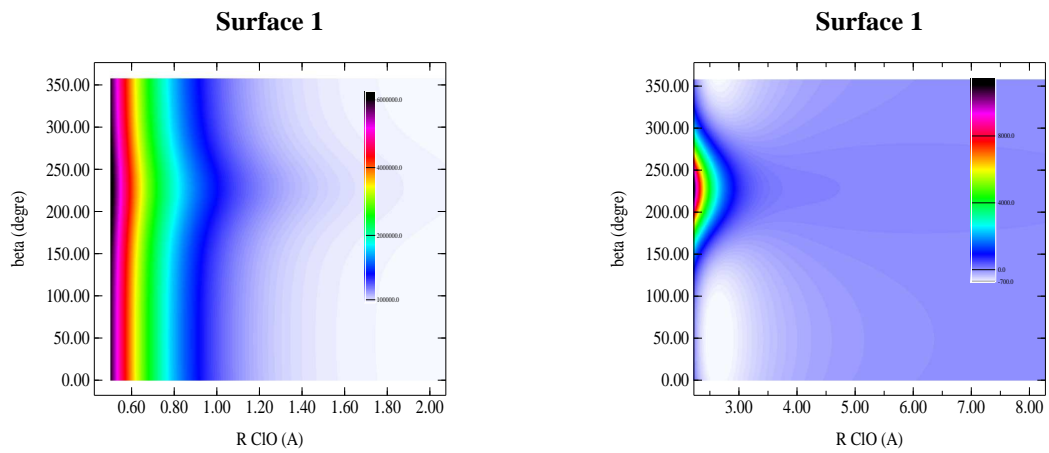
## Coupe 2D de la surface de potentiel.

### 11.1 Surface de potentiel empirique sans induction

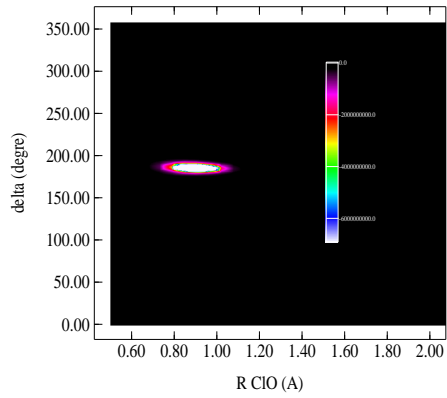




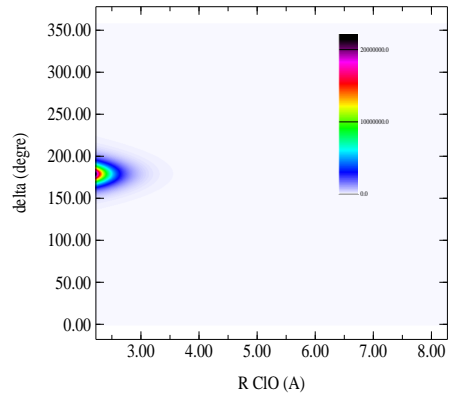
## 11.2 Surface de potentiel empirique avec induction



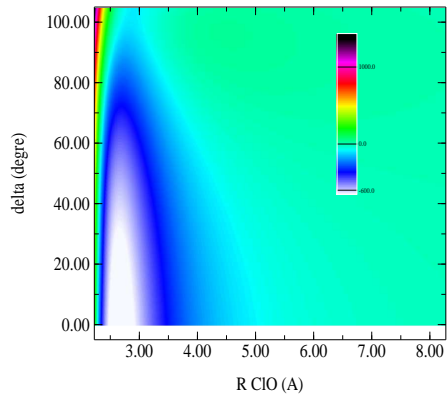
**Surface 4**



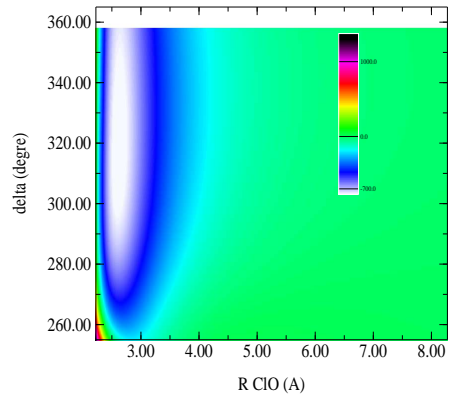
**Surface 4**



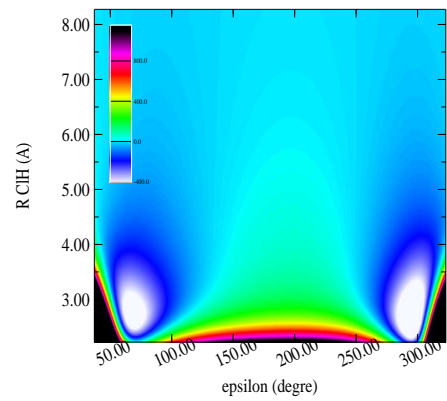
**Surface 4**



**Surface 4**

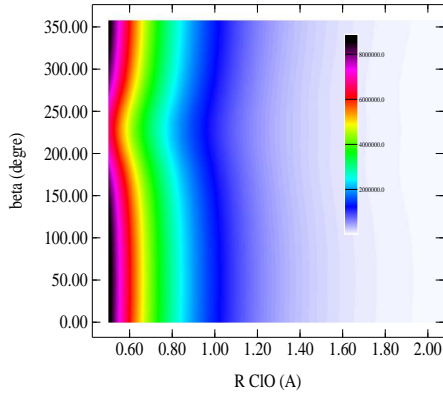


**Surface 7**

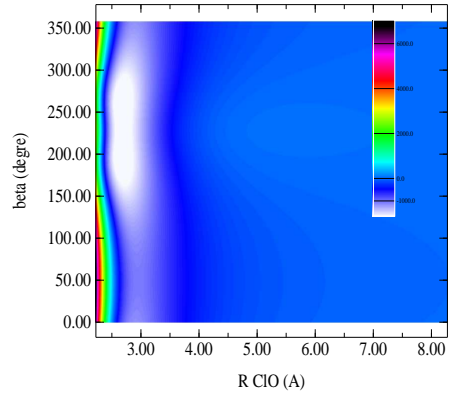


### 11.3 fit SAPT 1

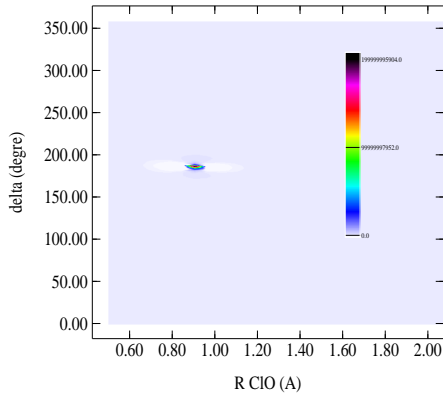
Surface 1



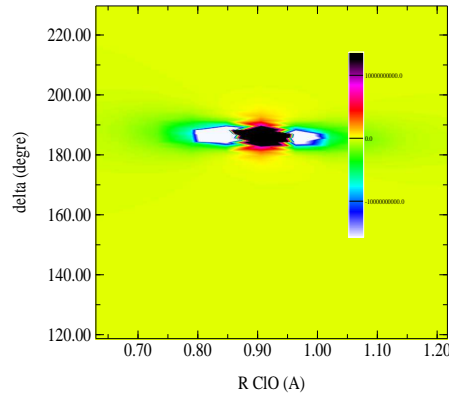
Surface 1



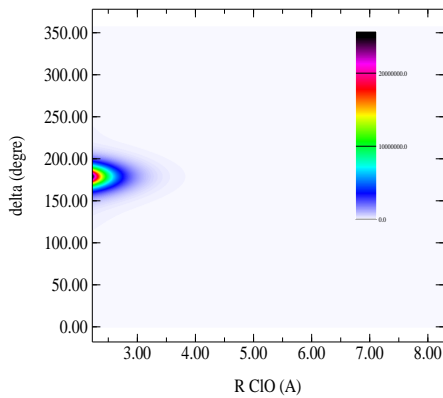
Surface 4



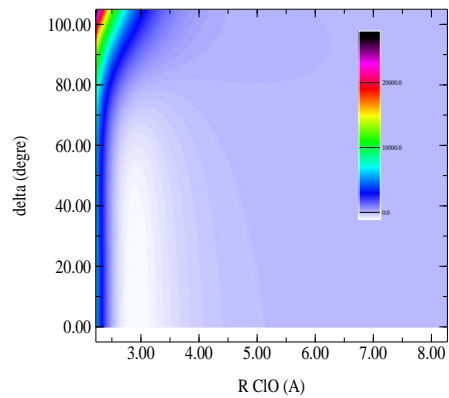
Surface 4



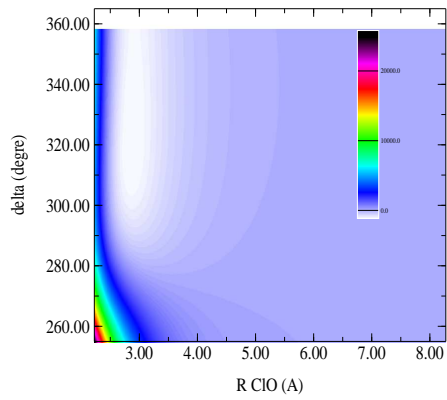
Surface 4



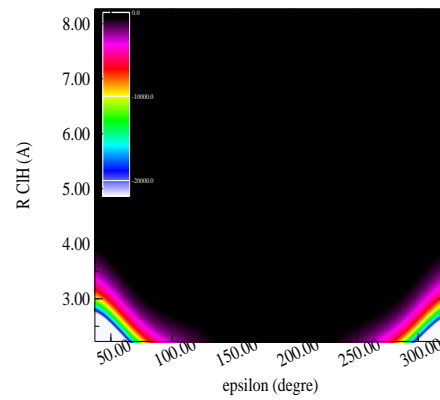
Surface 4



Surface 4

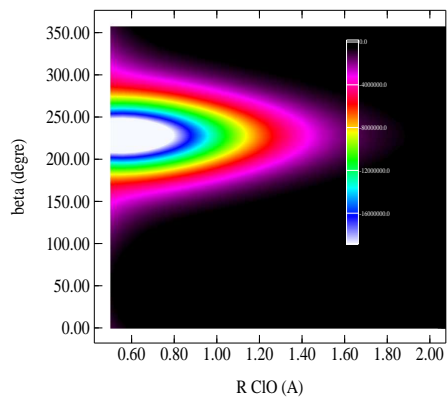


Surface 7

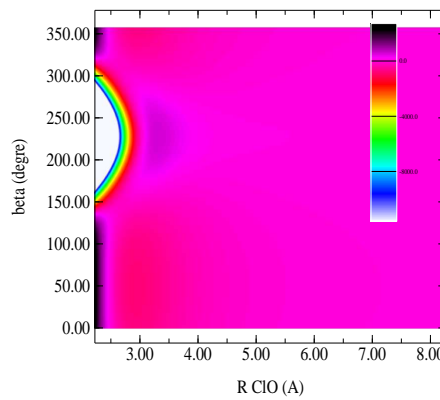


## 11.4 fit total 1

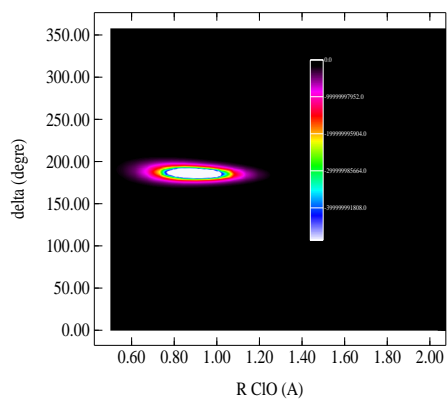
Surface 1



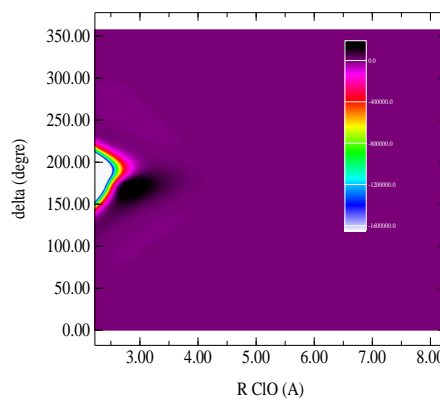
Surface 1



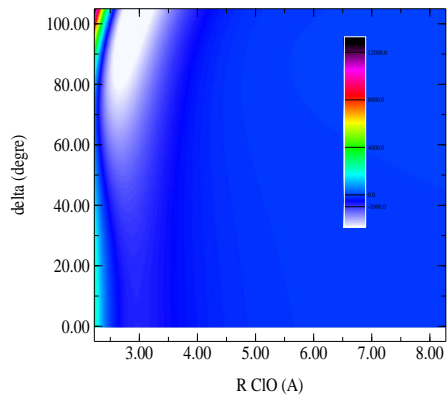
Surface 4



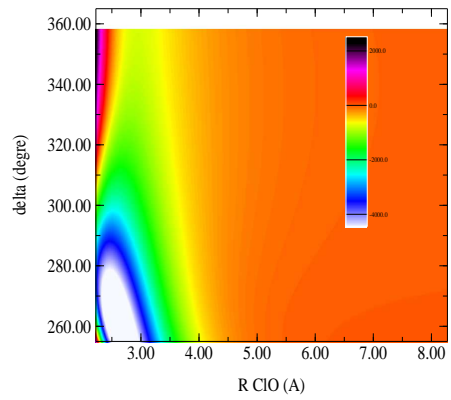
Surface 4



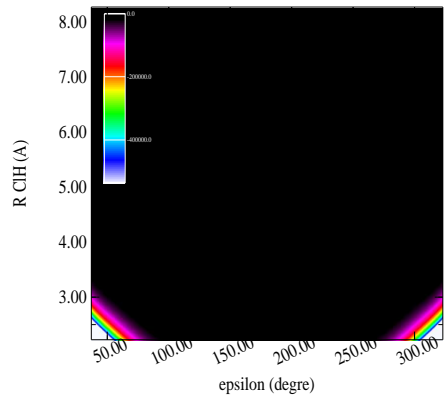
Surface 4



Surface 4

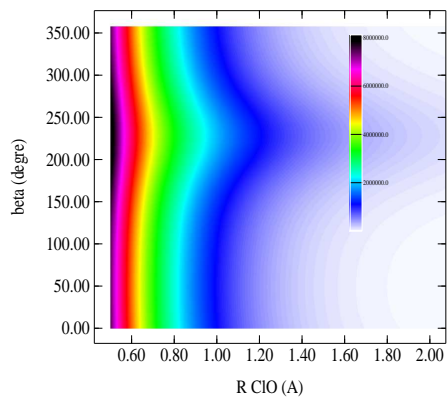


Surface 7

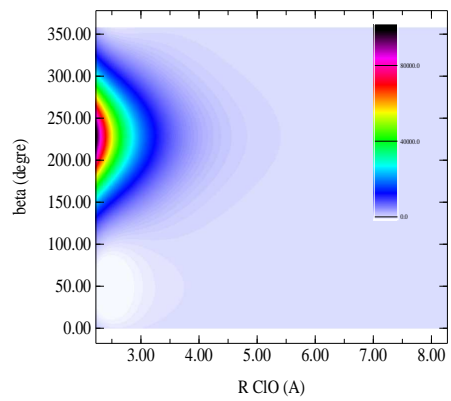


### 11.5 *fit total 2*

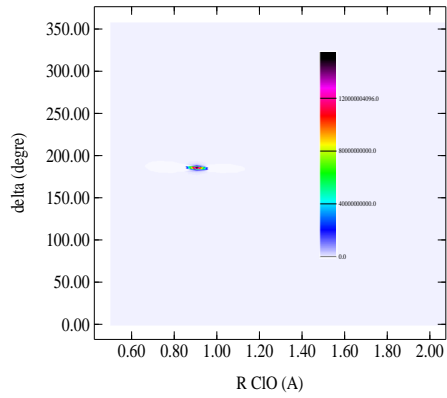
Surface 1



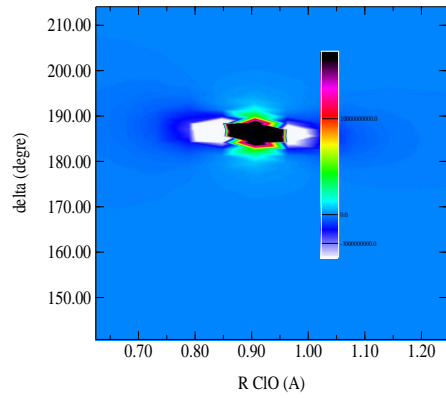
Surface 1



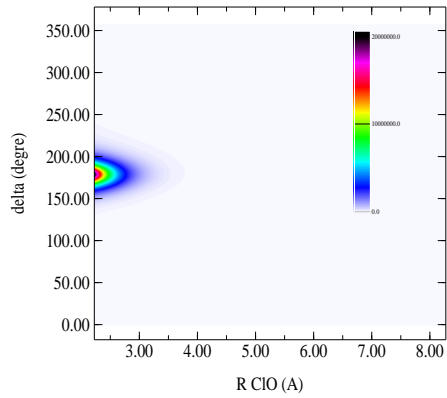
Surface 4



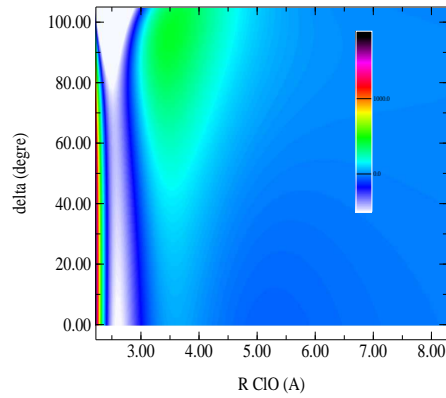
Surface 4



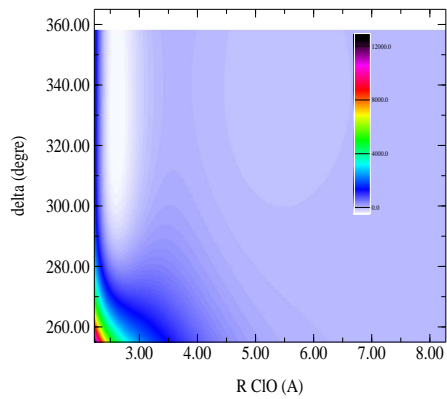
Surface 4



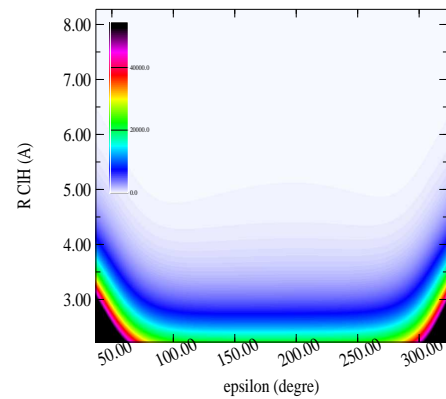
Surface 4



Surface 4

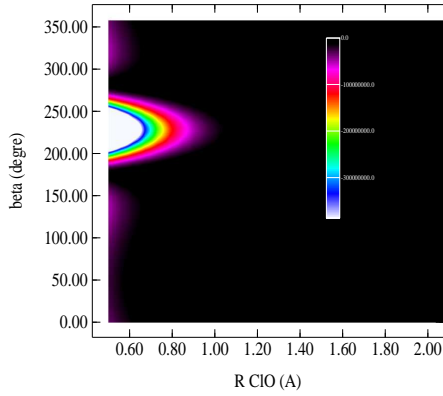


Surface 7

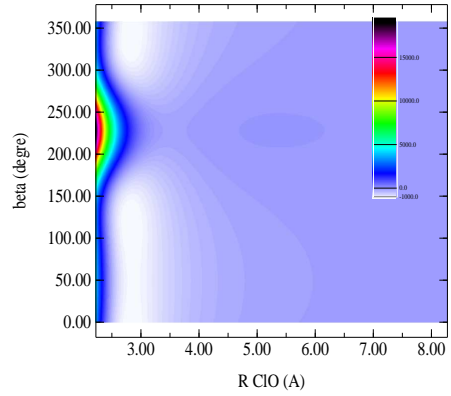


### 11.6 fit SAPT 2

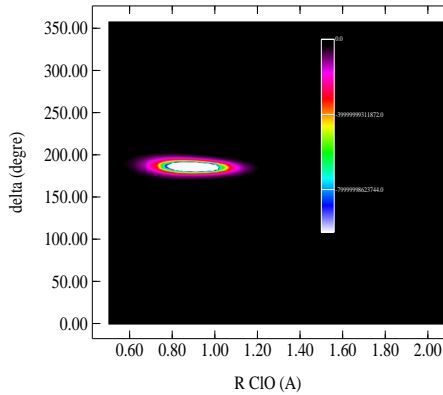
Surface 1



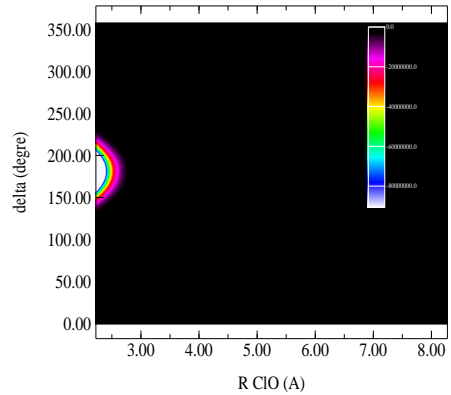
Surface 1



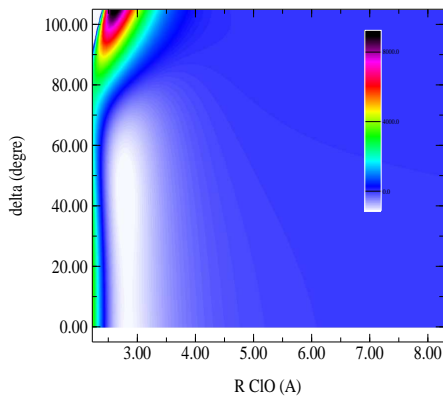
Surface 4



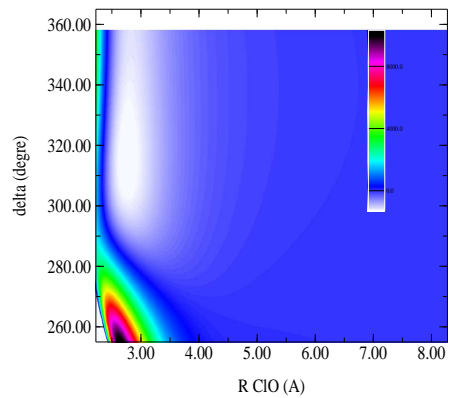
Surface 4



Surface 4

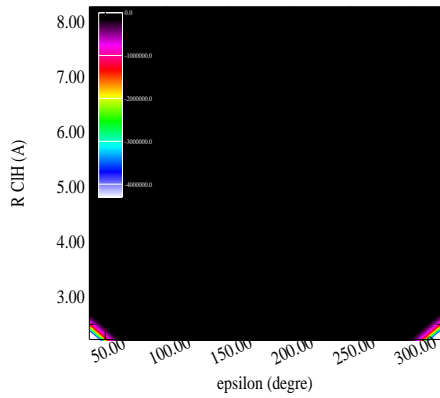


Surface 4



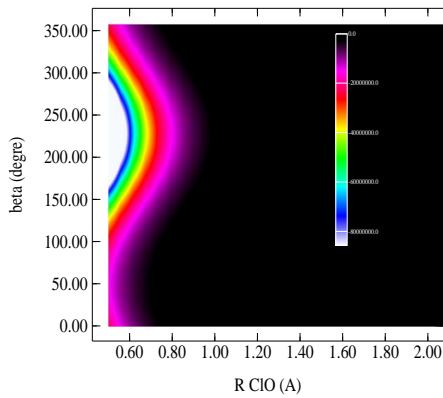


Surface 7

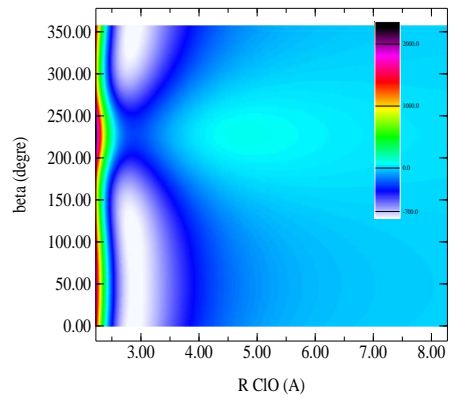


### 11.7 fit total 3

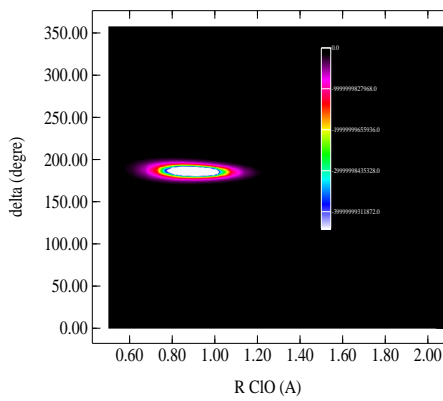
Surface 1



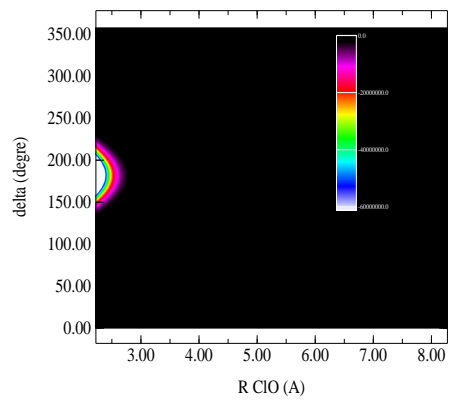
Surface 1



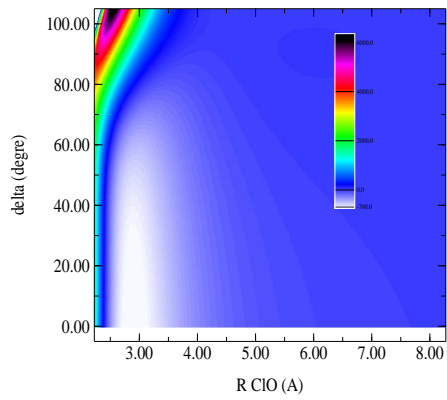
Surface 4



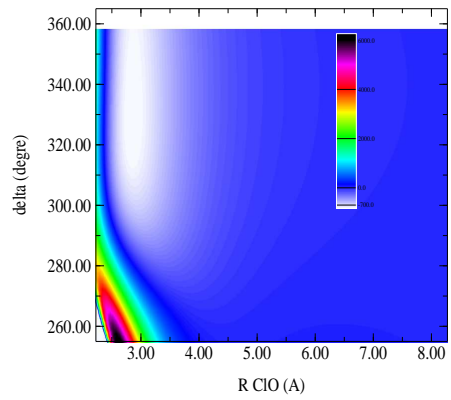
Surface 4



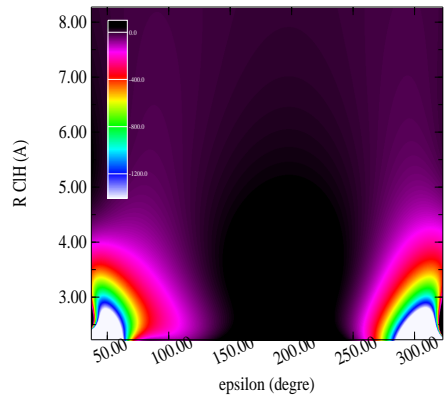
Surface 4



Surface 4

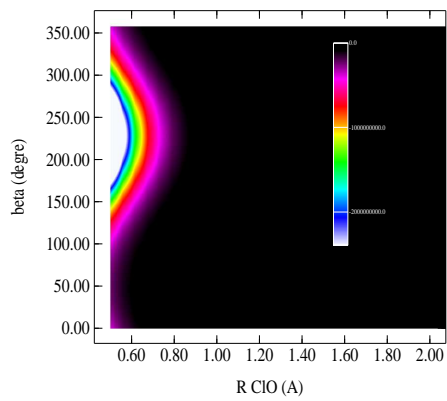


Surface 7

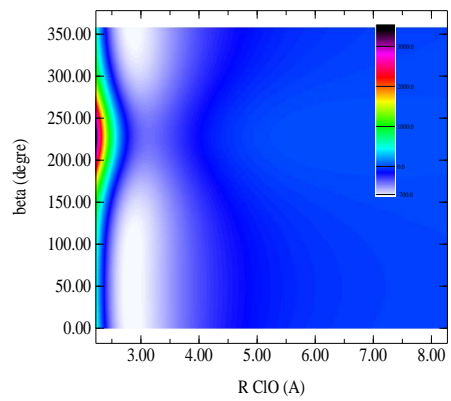


### 11.8 fit total 4

Surface 1



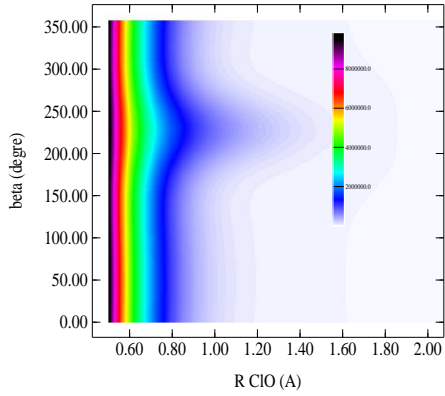
Surface 1



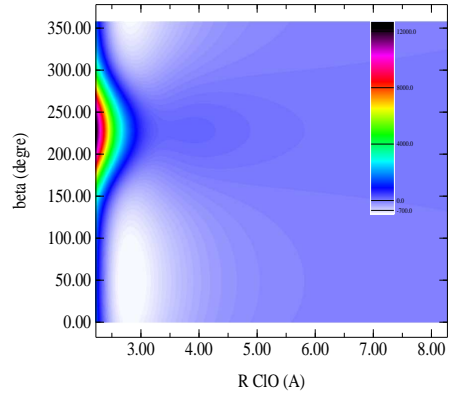


### 11.9 fit total 5

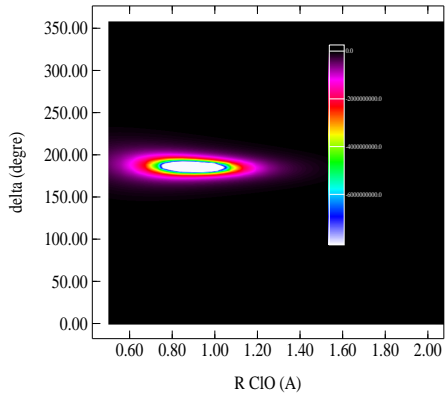
Surface 1



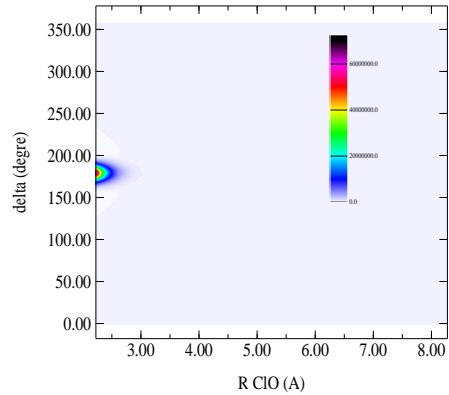
Surface 1



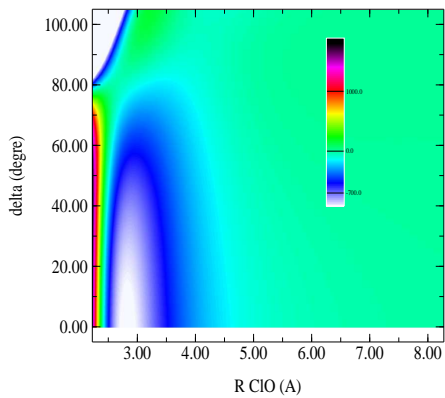
Surface 4



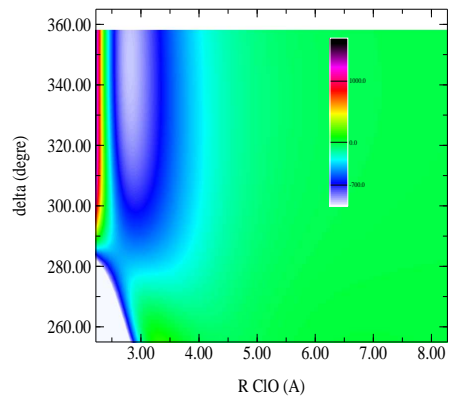
Surface 4



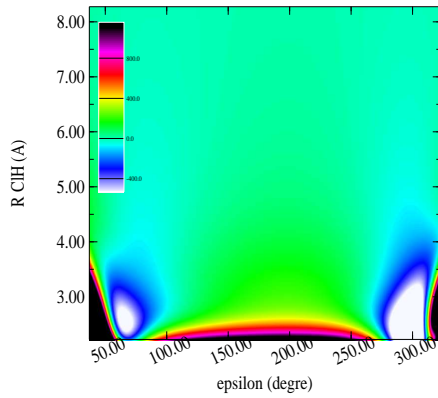
Surface 4



Surface 4

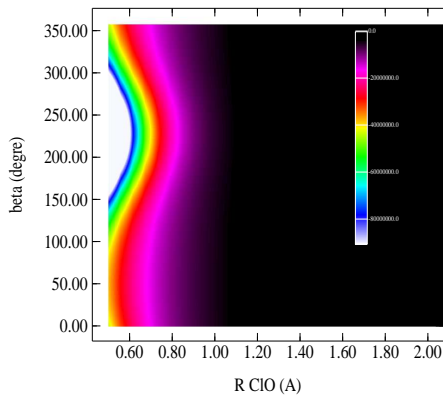


Surface 7

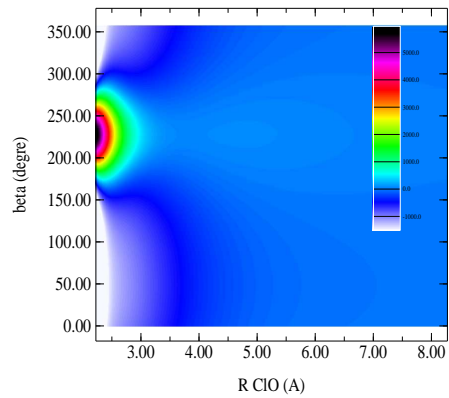


### 11.10 fit total 6

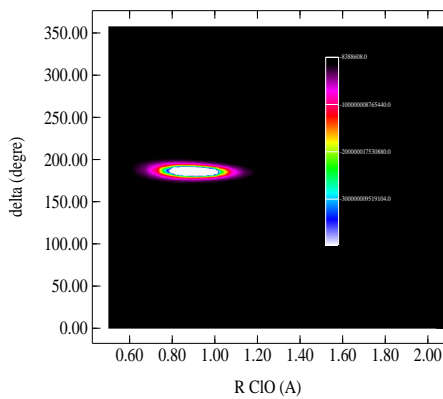
Surface 1



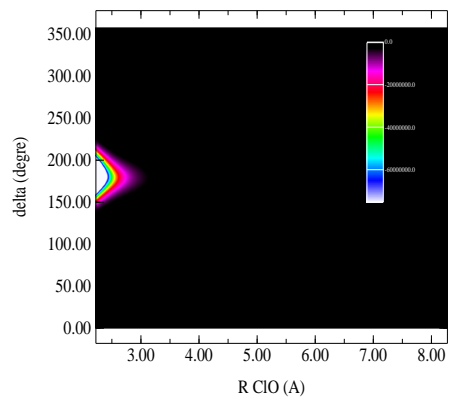
Surface 1



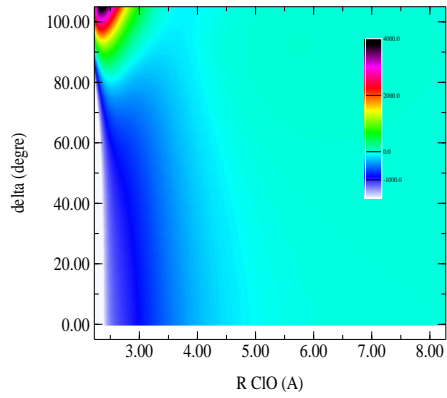
Surface 4



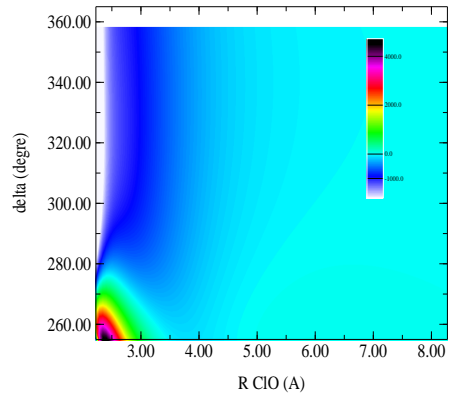
Surface 4



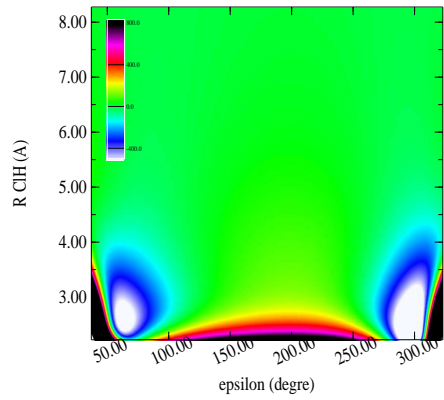
Surface 4



Surface 4

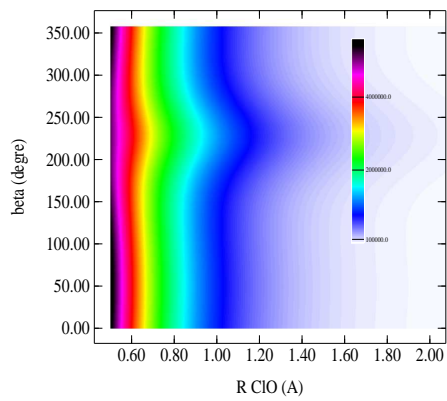


Surface 7

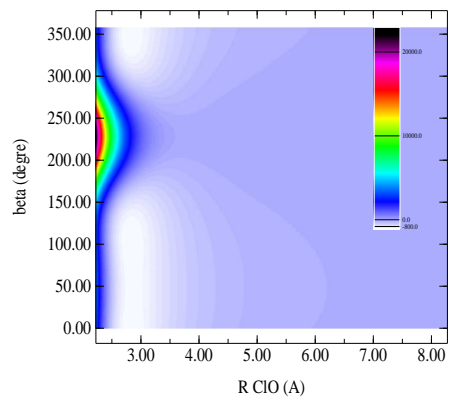


### 11.11 fit SAPT 3

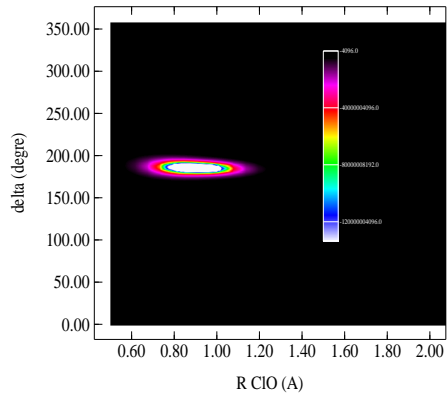
Surface 1



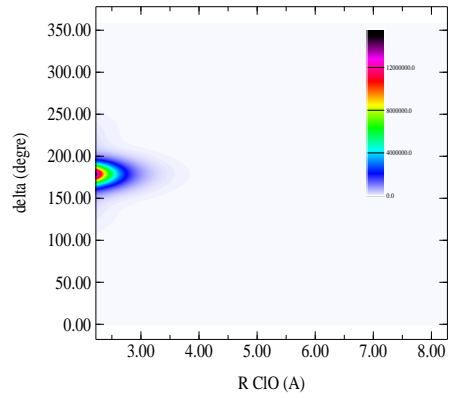
Surface 1



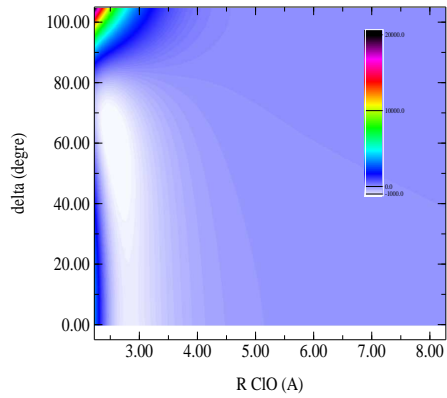
**Surface 4**



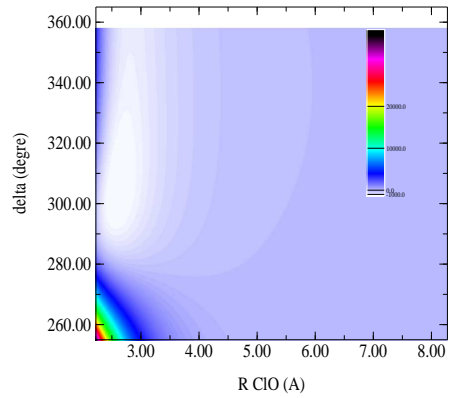
**Surface 4**



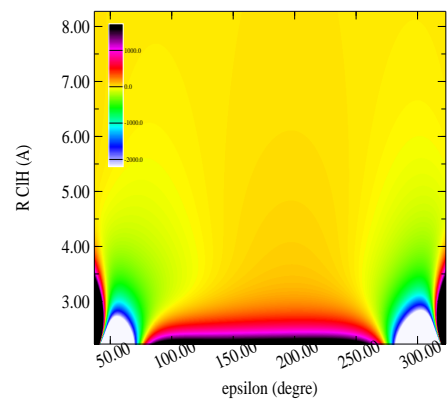
**Surface 4**



**Surface 4**

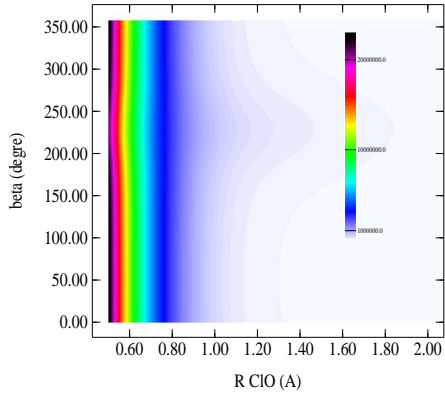


**Surface 7**

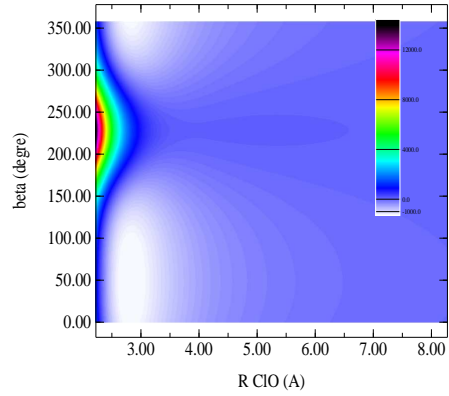


### 11.12 *fit total* 7

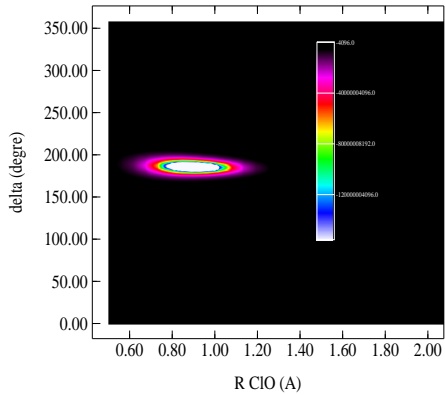
**Surface 1**



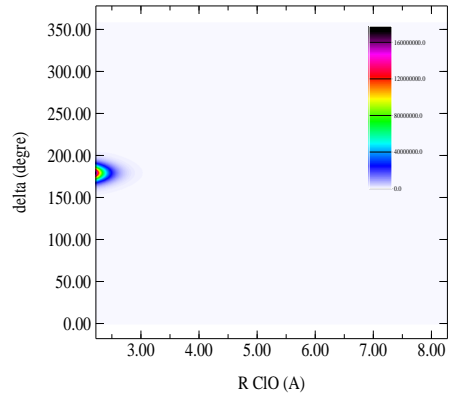
**Surface 1**



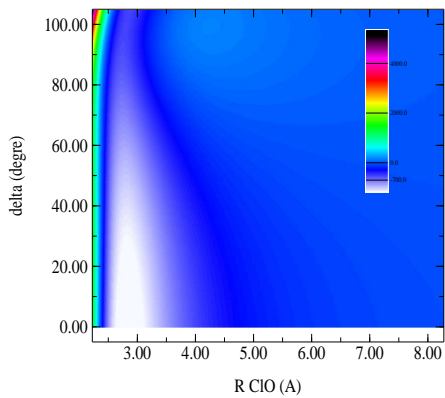
**Surface 4**



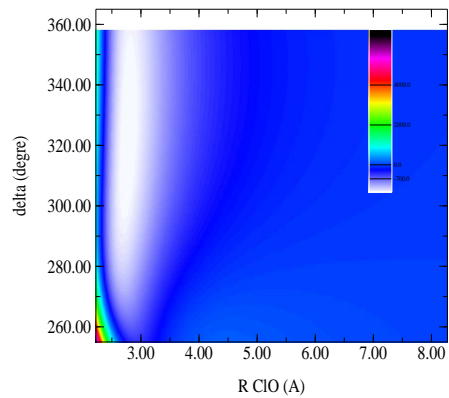
**Surface 4**



**Surface 4**

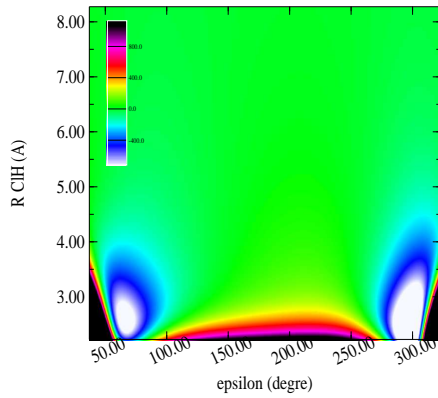


**Surface 4**



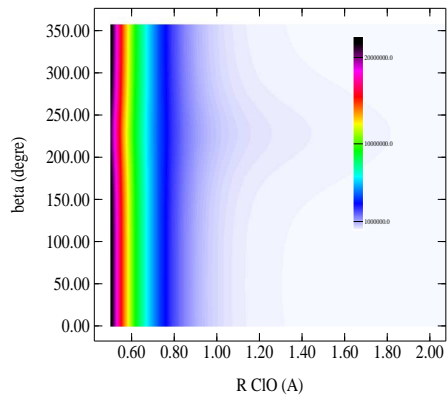


Surface 7

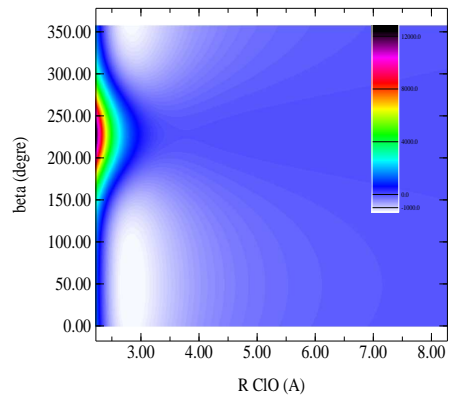


### 11.13 fit total 8

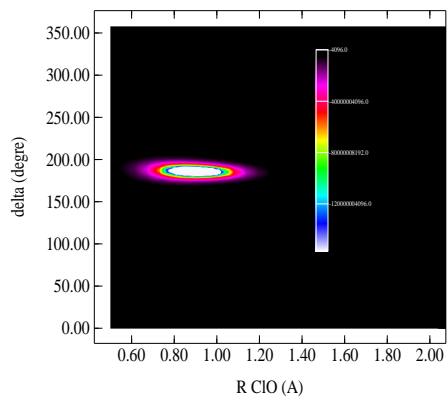
Surface 1



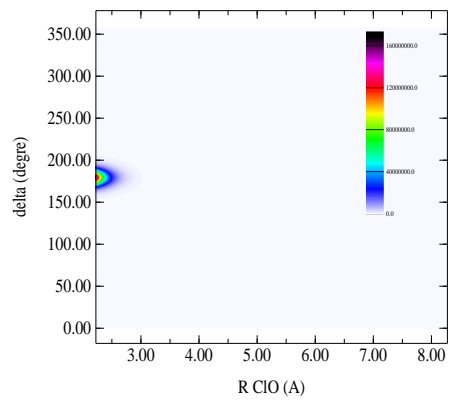
Surface 1



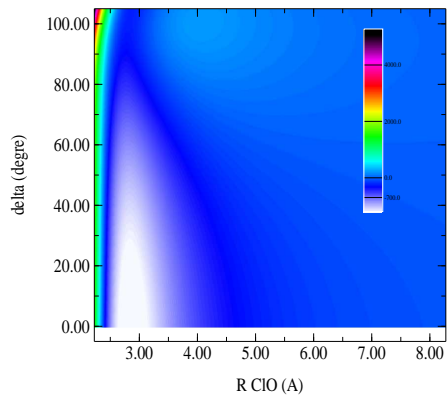
Surface 4



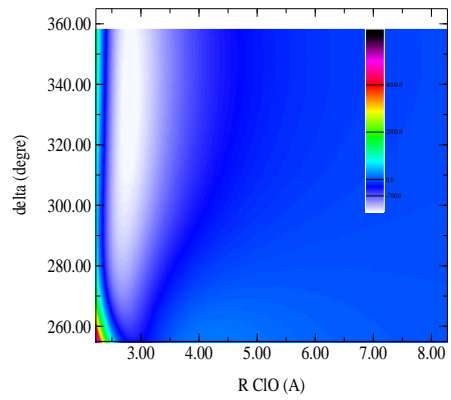
Surface 4



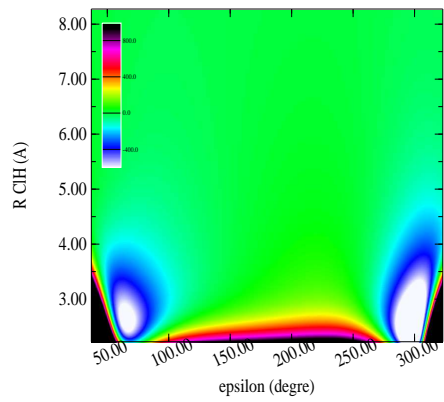
Surface 4



Surface 4

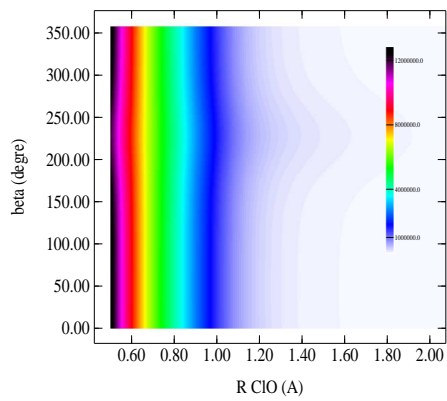


Surface 7

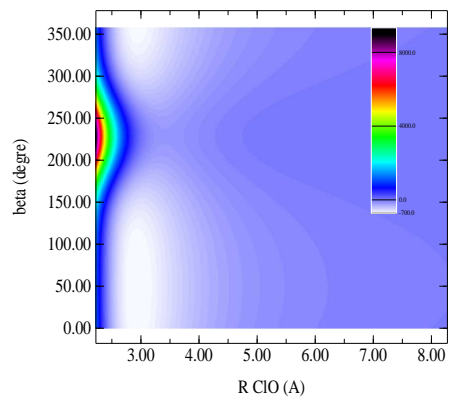


### 11.14 fit total 9

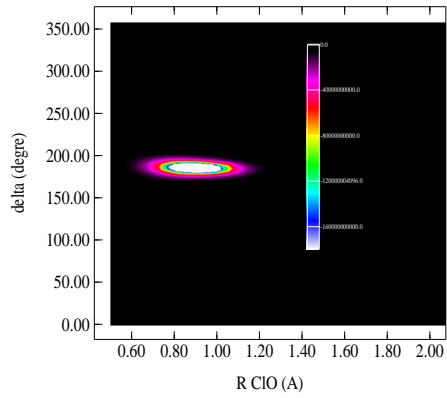
Surface 1



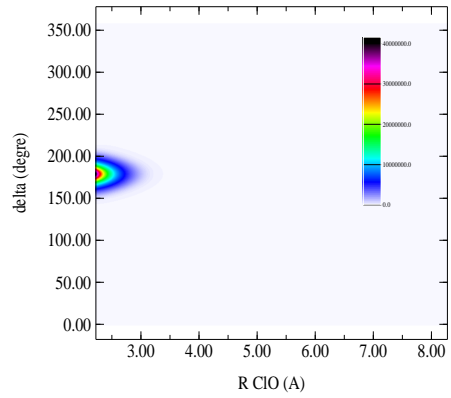
Surface 1



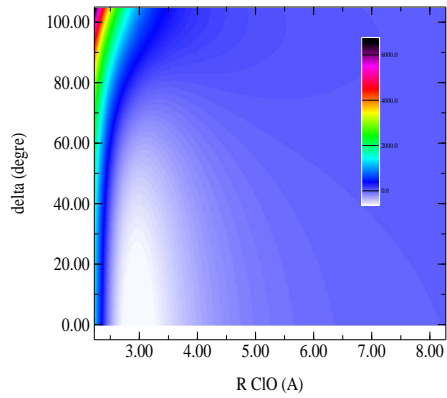
**Surface 4**



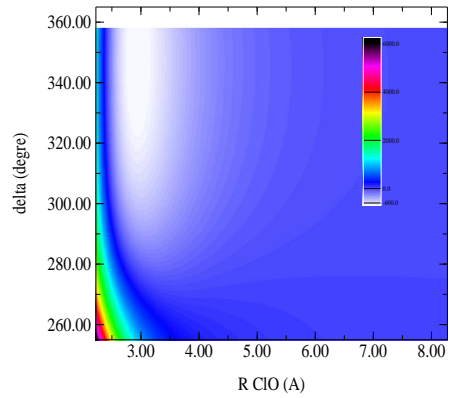
**Surface 4**



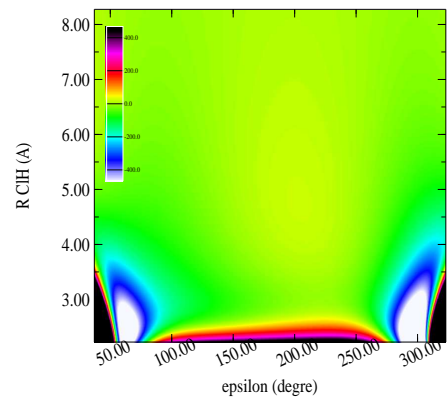
**Surface 4**



**Surface 4**

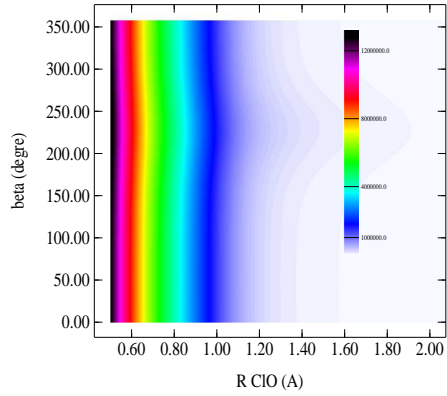


**Surface 7**

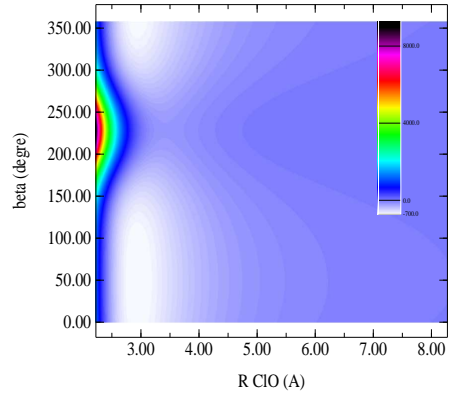


### 11.15 *fit total 9 avec cut-off*

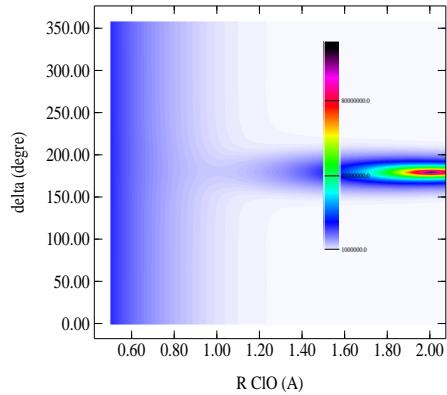
**Surface 1**



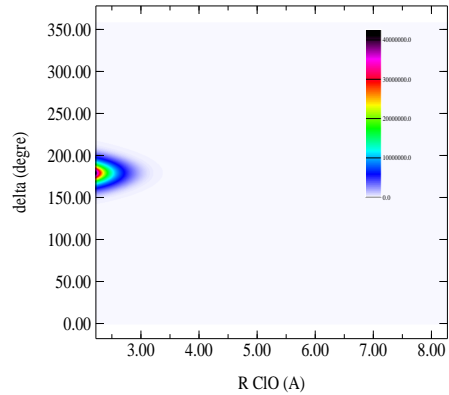
**Surface 1**



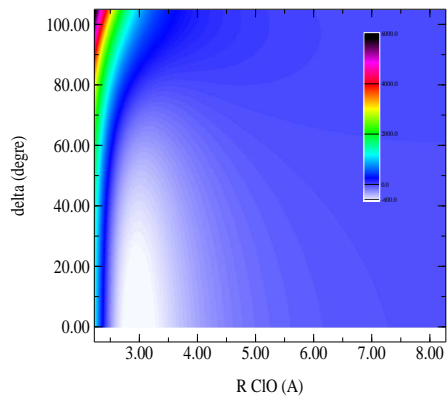
**Surface 4**



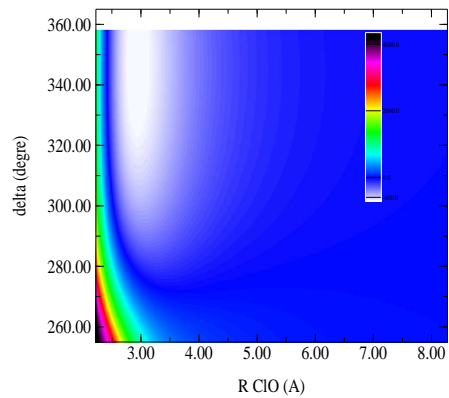
**Surface 4**



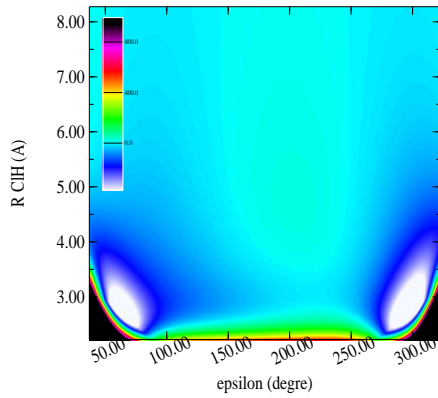
**Surface 4**



**Surface 4**

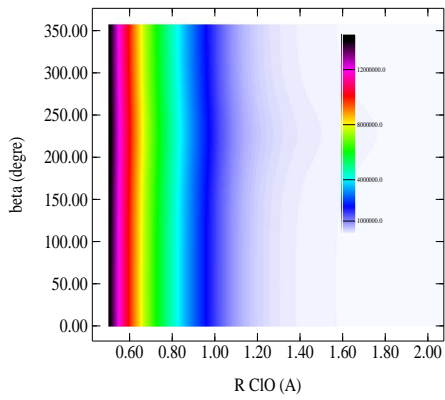


Surface 7

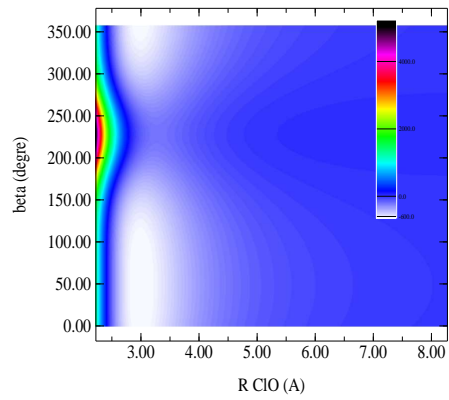


11.16 fit total 10

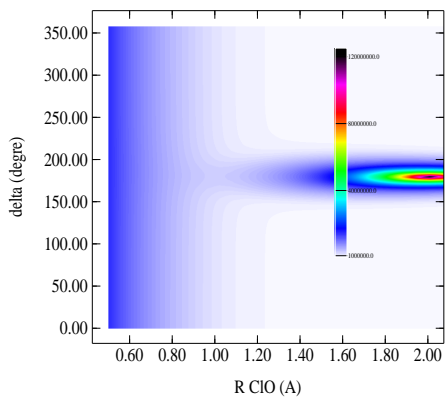
Surface 1



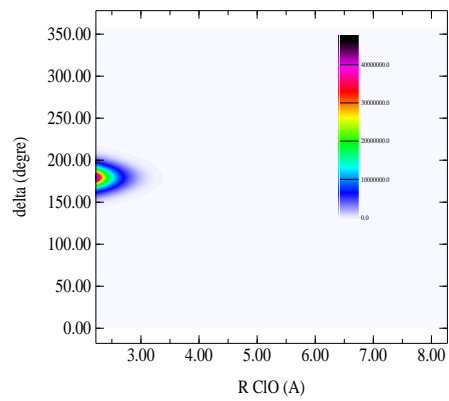
Surface 1



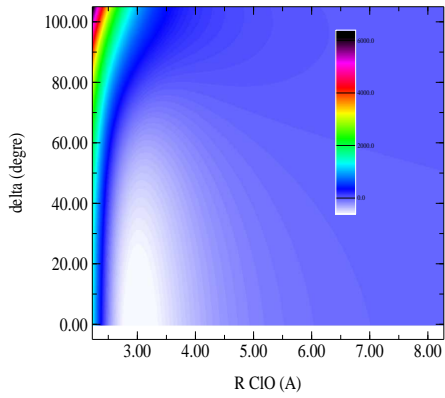
Surface 4



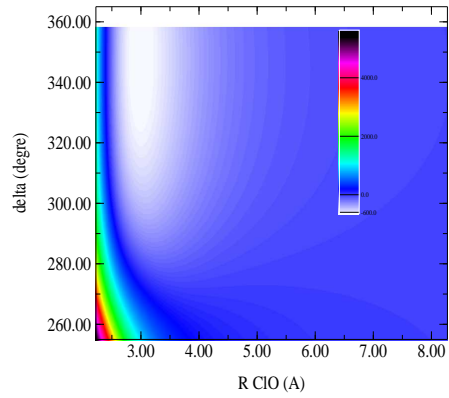
Surface 4



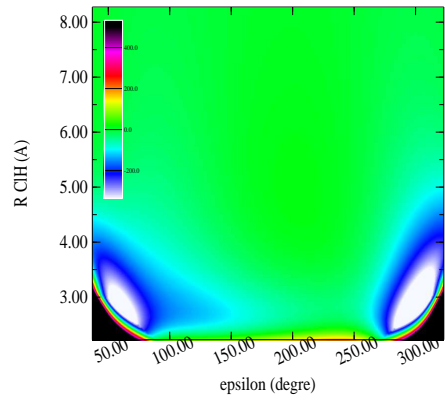
Surface 4



Surface 4

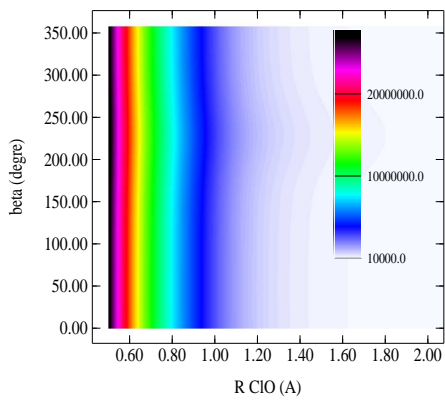


Surface 7

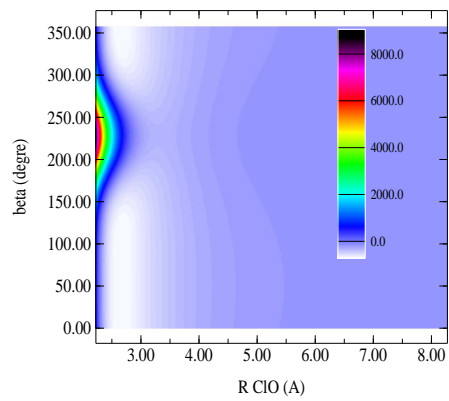


### 11.17 Surface de potentiel excité

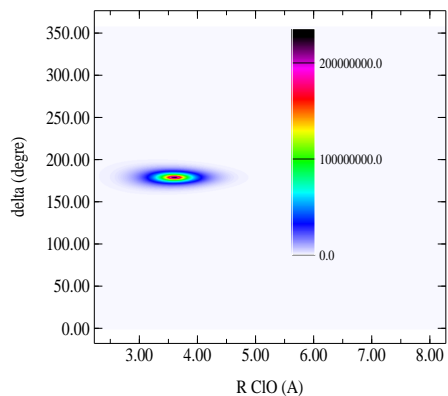
Surface 1



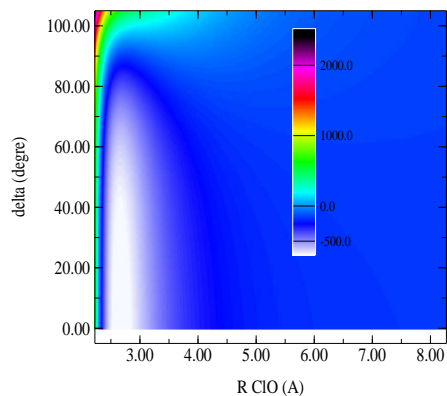
Surface 1



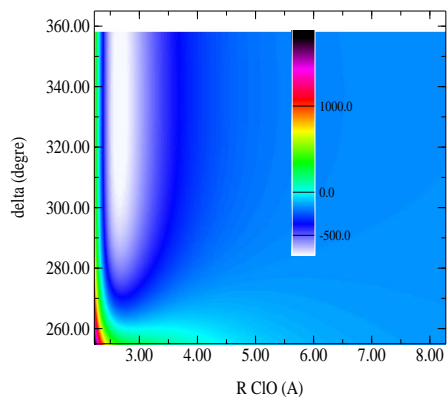
Surface 4



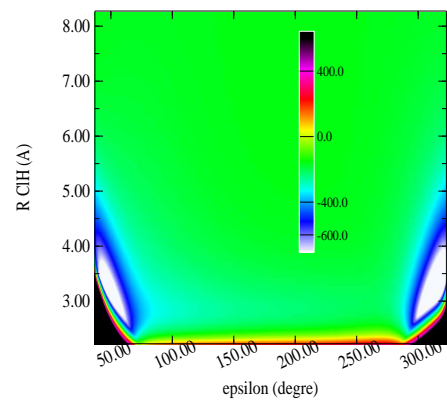
Surface 4



Surface 4

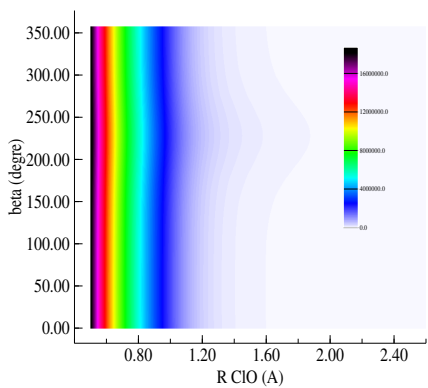


Surface 7

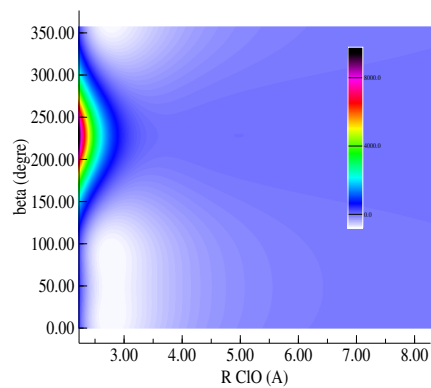


### 11.18 *Fit* TIP5P

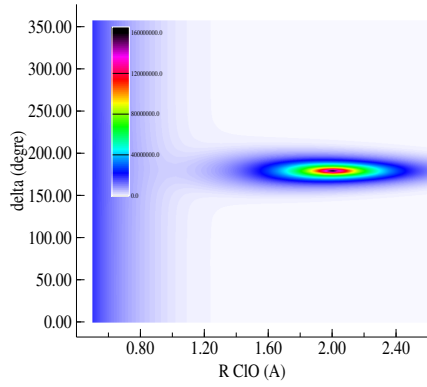
surface 1



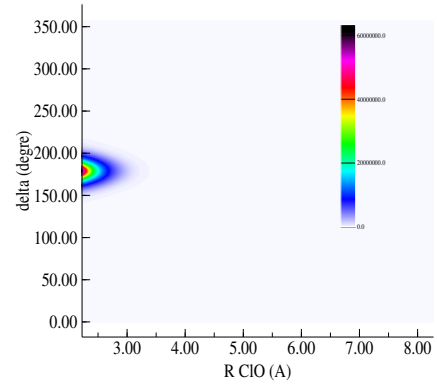
surface 1



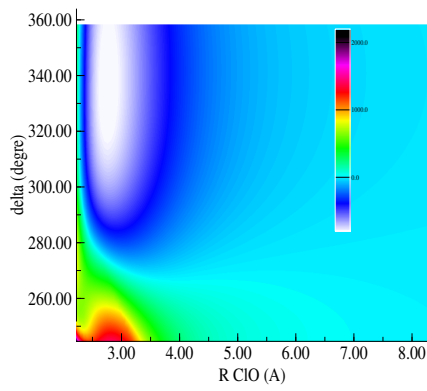
surface 4



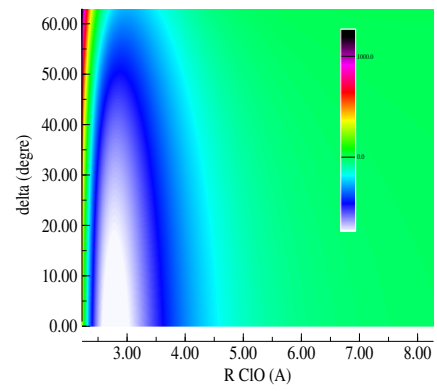
surface 4



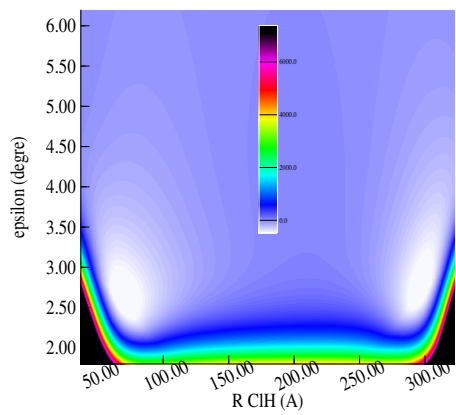
surface 4



surface 4

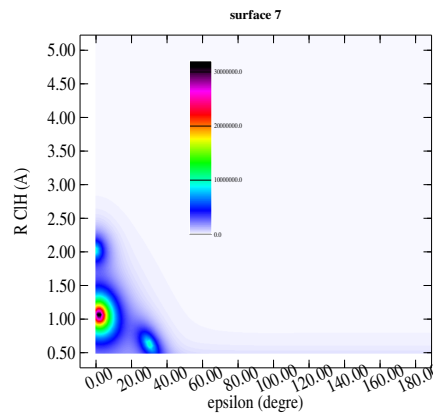
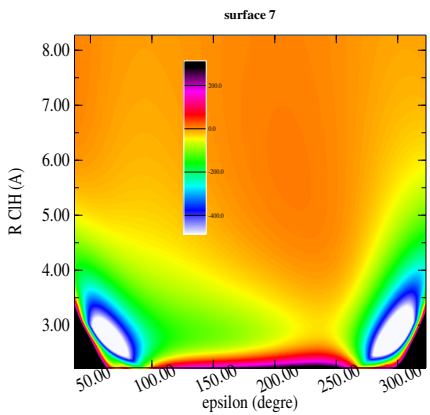
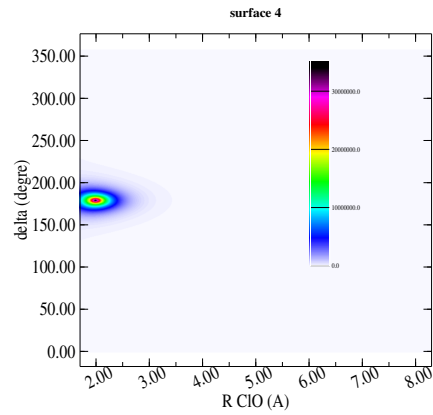
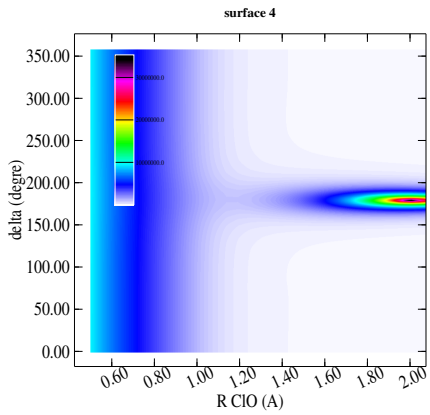
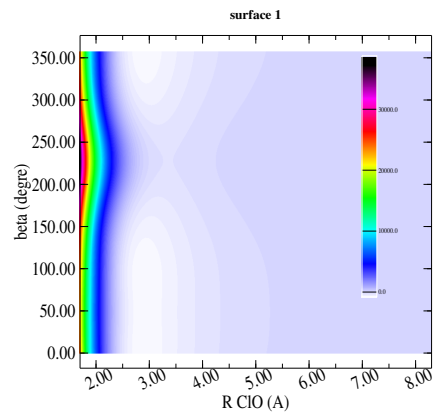
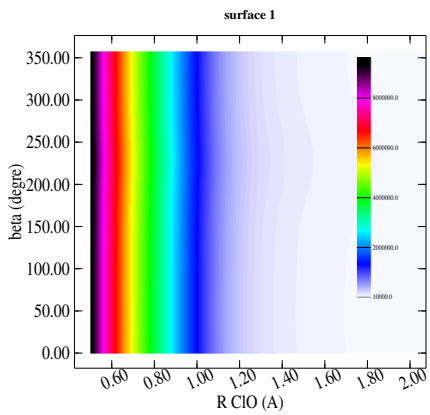


surface 7





### 11.19 *Fit NE6*



# Chapitre 12

## Paramètres de la surface d'énergie potentielle

### *Fit* SAPT1

$C_6^{Cl-O}$	-7,69325E+01	$A_{Cl-O}^{rep}$	2,77557E+02	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	1,96675E+00
$C_6^{Cl-H}$	3,03925E+00	$A_{Cl-H}^{rep}$	1,59821E+01	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	9,00281E-01
$C_8^{Cl-O}$	-4,05649E+02	$B_{Cl-O}^{rep}$	1,97203E+00	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	6,03563E-01
$C_8^{Cl-H}$	-2,72519E+02	$B_{Cl-H}^{rep}$	1,85595E+00	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	8,19856E+00
$C_{10}^{Cl-O}$	-2,86117E+01	$B_{H-Cl_2}^{ele}$	1,45860E+00	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	7,12392E+00
$C_{10}^{Cl-H}$	-1,23797E+01	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	8,90281E-01	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	2,01748E-01

**Fit total 1**

$C_6^{Cl-H_2O}$	-1,31225E+02	$C_{Cl-O}^{rep}$	-3,28019E+02	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	8,24968E-01
$A_{Cl-O}^{rep}$	5,60985E+01	$C_{Cl-H}^{rep}$	-1,63260E+00	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	1,07463E+02
$B_{Cl-O}^{rep}$	1,52553E+00	$B_{H-Cl_2}^{ele}$	1,66866E+00	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	9,17237E+01
$A_{Cl-H}^{rep}$	-1,50988E+03	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	1,31169E+00	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	-7,78596E+00
$B_{Cl-H}^{rep}$	2,18739E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	1,66990E+00	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	-2,03947E+01
$D_{Cl-O}^{rep}$	3,00000E-07	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	1,32664E+00	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	-1,58442E+00
$D_{Cl-H}^{rep}$	7,96350E-03	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	9,27615E-01	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	1,27569E-02

**Fit total 2**

$A_{Cl-O}^{rep}$	2,00097E+02	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	1,29749E+00	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	1,48381E+00
$B_{Cl-O}^{rep}$	1,78677E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	1,58945E+00	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	5,81716E-02
$A_{Cl-H}^{rep}$	1,58795E+01	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	1,33707E+00	$C_6^{Cl-O}$	-5,70002E+01
$B_{Cl-H}^{rep}$	1,20959E+00	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	1,11639E+00	$C_6^{Cl-H}$	-5,70005E+01
$D_{Cl-O}^{rep}$	6,87497E-02	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	7,25913E-01	$C_8^{Cl-O}$	-2,13021E-06
$D_{Cl-H}^{rep}$	-2,58022E-02	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	1,39979E+00	$C_8^{Cl-H}$	-1,17432E-05
$C_{Cl-O}^{rep}$	-8,89041E-02	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	1,70072E+00	$C_{10}^{Cl-O}$	-1,07247E-06
$C_{Cl-H}^{rep}$	6,38333E-01	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	1,78400E+00	$C_{10}^{Cl-H}$	-6,83330E-07
$B_{H-Cl_2}^{ele}$	1,62023E+00	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	1,39623E+00		

### Fit SAPT 2

$A_{Cl-O}^{rep}$	9,98475E+01	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	1,14503E+00	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	-2,22825E+02
$B_{Cl-O}^{rep}$	1,96692E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	1,41570E+00	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	-4,56195E+01
$A_{Cl-H}^{rep}$	5,38299E+00	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	1,14758E+00	$C_6^{Cl-O}$	-5,35487E+01
$B_{Cl-H}^{rep}$	1,82513E+00	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	1,85888E+00	$C_6^{Cl-H}$	-7,87950E+00
$D_{Cl-O}^{rep}$	-4,20155E-02	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	1,15687E+00	$C_8^{Cl-O}$	-3,56925E+02
$D_{Cl-H}^{rep}$	-1,20268E-01	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	-9,98927E+03	$C_8^{Cl-H}$	-2,93788E+02
$C_{Cl-O}^{rep}$	5,43973E-01	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	-1,35082E+03	$C_{10}^{Cl-O}$	-1,22825E+04
$C_{Cl-H}^{rep}$	1,06756E+00	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	2,92599E+03	$C_{10}^{Cl-H}$	5,00319E+02
$B_{H-Cl_2}^{ele}$	1,41112E+00	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	4,78673E+02		

### Fit total 3

$C_6^{Cl-H_2O}$	6,00000E+00	$C_{Cl-O}^{rep}$	6,11008E+00	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	1,44882E+00
$A_{Cl-O}^{rep}$	3,42904E+01	$C_{Cl-H}^{rep}$	1,23966E+00	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	-2,21759E+01
$B_{Cl-O}^{rep}$	1,51768E+00	$B_{H-Cl_2}^{ele}$	1,40252E+00	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	-9,00261E+02
$A_{Cl-H}^{rep}$	3,46016E-02	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	1,14305E+00	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	6,29403E+00
$B_{Cl-H}^{rep}$	6,82613E-01	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	1,42315E+00	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	6,70572E+01
$D_{Cl-O}^{rep}$	8,72800E-04	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	1,15008E+00	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	6,29050E-02
$D_{Cl-H}^{rep}$	-5,55378E-02	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	1,61226E+00	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	1,76830E+01

**Fit total 4**

$C_6^{Cl-H_2O}$	6,00000E+00	$C_{Cl-O}^{rep}$	1,47746E+01	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	1,97102E+00
$A_{Cl-O}^{rep}$	8,33345E+00	$C_{Cl-H}^{rep}$	-4,07003E-01	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	3,97286E+01
$B_{Cl-O}^{rep}$	2,42044E+00	$B_{H-Cl_2}^{ele}$	7,97582E+00	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	4,84548E+04
$A_{Cl-H}^{rep}$	2,60258E+00	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	3,96904E-01	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	-1,26345E+01
$B_{Cl-H}^{rep}$	1,19883E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	9,93746E+00	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	-2,02785E+04
$D_{Cl-O}^{rep}$	-3,00114E+00	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	5,89828E-01	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	1,21602E+00
$D_{Cl-H}^{rep}$	4,13832E-02	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	6,48797E-01	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	2,60575E+03

**Fit total 5**

$A_{Cl-O}^{rep}$	1,30798E+02	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	8,90234E-01	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	2,33191E+00
$B_{Cl-O}^{rep}$	2,54521E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	1,04358E+01	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	-4,10804E-01
$A_{Cl-H}^{rep}$	4,25727E+01	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	6,71050E+00	$C_6^{Cl-O}$	1,21050E+02
$B_{Cl-H}^{rep}$	1,88706E+00	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	1,30464E+00	$C_6^{Cl-H}$	-1,11067E+02
$D_{Cl-O}^{rep}$	-1,98263E+00	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	6,29626E-01	$C_8^{Cl-O}$	-1,10566E+04
$D_{Cl-H}^{rep}$	2,50242E-01	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	-3,77596E+01	$C_8^{Cl-H}$	1,17900E+04
$C_{Cl-O}^{rep}$	5,81252E-01	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	1,25718E+01	$C_{10}^{Cl-O}$	9,11527E+04
$C_{Cl-H}^{rep}$	9,56279E-02	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	2,16063E+01	$C_{10}^{Cl-H}$	-2,88126E+04
$B_{H-Cl_2}^{ele}$	9,26938E+00	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	9,48173E-01		

**Fit total 6**

$A_{Cl-O}^{rep}$	-7,25135E+02	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	1,11281E+00	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	3,47621E-02
$B_{Cl-O}^{rep}$	1,57558E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	1,51989E+00	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	8,56933E+01
$A_{Cl-H}^{rep}$	-1,98934E+02	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	1,13640E+00	$C_6^{Cl-O}$	3,79349E+02
$B_{Cl-H}^{rep}$	1,52077E+05	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	2,81458E+00	$C_6^{Cl-H}$	4,78440E+01
$D_{Cl-O}^{rep}$	1,54141E-02	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	1,81334E+00	$C_8^{Cl-O}$	-6,52016E+04
$D_{Cl-H}^{rep}$	8,28863E+06	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	-2,71599E+01	$C_8^{Cl-H}$	-1,74514E+03
$C_{Cl-O}^{rep}$	-2,56953E-01	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	-2,74996E+03	$C_{10}^{Cl-O}$	1,76238E+06
$C_{Cl-H}^{rep}$	-3,73269E+07	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	5,66523E+00	$C_{10}^{Cl-H}$	3,19340E+04
$B_{H-Cl_2}^{ele}$	1,33910E+00	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	2,08315E+02		

**Fit SAPT 3**

$C_6^{Cl-H_2O}$	-9,29946E+01	$C_{Cl-O}^{rep}$	-1,39363E+00	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	9,74953E-01
$A_{Cl-O}^{rep}$	1,97793E+02	$C_{Cl-H}^{rep}$	-5,18685E+00	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	-6,30107E+01
$B_{Cl-O}^{rep}$	1,82108E+00	$B_{H-Cl_2}^{ele}$	1,16671E+00	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	4,97289E+01
$A_{Cl-H}^{rep}$	2,71670E+01	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	1,08633E+00	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	4,77028E+01
$B_{Cl-H}^{rep}$	1,67748E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	1,17561E+00	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	-2,44643E+01
$D_{Cl-O}^{rep}$	3,28479E-03	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	1,08940E+00	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	-1,27995E+01
$D_{Cl-H}^{rep}$	1,15516E-03	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	1,34057E+00	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	9,29973E-01

**Fit total 7**

$C_6^{Cl-H_2O}$	-9,19002E+01	$C_{Cl-O}^{rep}$	6,12851E-01	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	9,93304E-01
$A_{Cl-O}^{rep}$	2,00067E+02	$C_{Cl-H}^{rep}$	-7,45397E-01	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	-6,58370E+01
$B_{Cl-O}^{rep}$	2,69114E+00	$B_{H-Cl_2}^{ele}$	-3,32412E-06	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	5,36064E+01
$A_{Cl-H}^{rep}$	1,38412E+01	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	-5,29154E-02	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	4,38224E+01
$B_{Cl-H}^{rep}$	2,11888E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	1,47571E-01	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	-1,29367E+01
$D_{Cl-O}^{rep}$	-3,03892E+00	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	1,36340E-01	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	-8,43559E+00
$D_{Cl-H}^{rep}$	-2,93745E-02	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	1,27823E+00	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	-4,27597E-01

**Fit total 8**

$C_6^{Cl-H_2O}$	-9,16000E+01	$C_{Cl-O}^{rep}$	6,06231E-01	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	1,02502E+00
$A_{Cl-O}^{rep}$	2,00149E+02	$C_{Cl-H}^{rep}$	-7,35421E-01	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	-6,57267E+01
$B_{Cl-O}^{rep}$	2,69053E+00	$B_{H-Cl_2}^{ele}$	-4,93446E-05	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	5,37039E+01
$A_{Cl-H}^{rep}$	1,38373E+01	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	-5,69089E-02	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	4,37188E+01
$B_{Cl-H}^{rep}$	2,11867E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	2,50828E-01	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	-1,30381E+01
$D_{Cl-O}^{rep}$	-3,04332E+00	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	1,33170E-01	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	-8,39730E+00
$D_{Cl-H}^{rep}$	-2,10950E-02	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	1,51178E+00	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	-3,38531E-01

**Fit total 9**

$C_6^{Cl-H_2O}$	-8,70698E+01	$B_{H-Cl_2}^{ele}$	1,02138E+00	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	-9,99967E+00
$A_{Cl-O}^{rep}$	1,00156E+02	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	4,43967E-01	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	-8,67163E+00
$B_{Cl-O}^{rep}$	2,19699E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	9,99269E+00	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	7,43664E-01
$A_{Cl-H}^{rep}$	7,85057E+00	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	2,11709E+00	$E_{Cl-O}^{rep}$	1,26236E+00
$B_{Cl-H}^{rep}$	2,68165E+00	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	2,29666E+00	$F_{Cl-O}^{rep}$	1,88197E+00
$D_{Cl-O}^{rep}$	-4,53202E-01	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	1,35210E+00	$G_{Cl-O}^{rep}$	1,71483E-01
$D_{Cl-H}^{rep}$	-1,27130E+00	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	-5,99667E+01	$E_{Cl-H}^{rep}$	5,23757E+00
$C_{Cl-O}^{rep}$	6,99097E-01	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	5,99890E+01	$F_{Cl-H}^{rep}$	3,94944E+00
$C_{Cl-H}^{rep}$	-1,09584E-01	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	4,00925E+01	$G_{Cl-H}^{rep}$	1,75713E+00

**Fit total 10**

$C_6^{Cl-H_2O}$	-8,66384E+01	$B_{H-Cl_2}^{ele}$	1,56363E+00	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	-1,00129E+01
$A_{Cl-O}^{rep}$	1,00156E+02	$B_{M-Cl_2}^{ele}$	4,33026E-01	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	-8,66517E+00
$B_{Cl-O}^{rep}$	2,15029E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	9,99319E+00	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	6,65065E-01
$A_{Cl-H}^{rep}$	7,85481E+00	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	2,11042E+00	$E_{Cl-O}^{rep}$	1,26225E+00
$B_{Cl-H}^{rep}$	2,88545E+00	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	2,37198E+00	$F_{Cl-O}^{rep}$	1,88213E+00
$D_{Cl-O}^{rep}$	-4,62509E-01	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	1,70047E+00	$G_{Cl-O}^{rep}$	1,73250E-01
$D_{Cl-H}^{rep}$	-1,24195E+00	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	-5,99663E+01	$E_{Cl-H}^{rep}$	5,23757E+00
$C_{Cl-O}^{rep}$	7,58099E-01	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	5,99866E+01	$F_{Cl-H}^{rep}$	3,94944E+00
$C_{Cl-H}^{rep}$	-3,14031E-02	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	4,00940E+01	$G_{Cl-H}^{rep}$	1,75713E+00



**Fit TIP5P**

$C_6^{Cl-H_2O}$	-8,70248E+01	$B_{H-Cl_2}^{ele}$	1,04722E+00	$C_{L-Cl_2}^{ind}$	-9,99733E+00
$A_{Cl-O}^{rep}$	1,00155E+02	$B_{L-Cl_2}^{ele}$	4,32847E-01	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	-8,67068E+00
$B_{Cl-O}^{rep}$	2,12313E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	9,99269E+00	$D_{L-Cl_2}^{ind}$	7,55932E-01
$A_{Cl-H}^{rep}$	7,85024E+00	$A_{L-Cl_2}^{ele}$	2,11716E+00	$E_{Cl-O}^{rep}$	1,26235E+00
$B_{Cl-H}^{rep}$	2,65321E+00	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	2,30872E+00	$F_{Cl-O}^{rep}$	1,88199E+00
$D_{Cl-O}^{rep}$	-4,65231E-01	$A_{L-Cl_2}^{ind}$	1,27955E+00	$G_{Cl-O}^{rep}$	1,71676E-01
$D_{Cl-H}^{rep}$	-1,24856E+00	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	-5,99667E+01	$E_{Cl-H}^{rep}$	5,23757E+00
$C_{Cl-O}^{rep}$	9,22035E-01	$B_{L-Cl_2}^{ind}$	5,99898E+01	$F_{Cl-H}^{rep}$	3,94944E+00
$C_{Cl-H}^{rep}$	-8,35545E-02	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	4,00927E+01	$G_{Cl-H}^{rep}$	1,75713E+00

**Fit NE6**

$C_6^{Cl-O}$	-6,89567E+01	$B_{L-Cl_2}^{ele}$	3,15360E-01	$C_{L-Cl_2}^{ind}$	-1,00501E+01
$C_6^{Cl-H}$	-7,81495E+00	$A_{H-Cl_2}^{ele}$	9,99272E+00	$D_{H-Cl_2}^{ind}$	-8,64944E+00
$A_{Cl-O}^{rep}$	1,00287E+02	$A_{M-Cl_2}^{ele}$	2,28871E+00	$D_{M-Cl_2}^{ind}$	1,16443E+00
$B_{Cl-O}^{rep}$	2,21910E+00	$A_{L-Cl_2}^{ele}$	2,11818E+00	$D_{L-Cl_2}^{ind}$	4,28677E-01
$A_{Cl-H}^{rep}$	8,61908E+00	$A_{H-Cl_2}^{ind}$	2,08266E+00	$E_{Cl-O}^{rep}$	1,26235E+00
$B_{Cl-H}^{rep}$	2,54316E+00	$A_{M-Cl_2}^{ind}$	2,21186E+00	$F_{Cl-O}^{rep}$	1,88196E+00
$D_{Cl-O}^{rep}$	-2,33511E-01	$A_{L-Cl_2}^{ind}$	2,93295E+00	$G_{Cl-O}^{rep}$	1,71363E-01
$D_{Cl-H}^{rep}$	-1,64247E+00	$B_{H-Cl_2}^{ind}$	-5,99639E+01	$E_{Cl-H}^{rep}$	5,23758E+00
$C_{Cl-O}^{rep}$	4,37241E-01	$B_{M-Cl_2}^{ind}$	5,99834E+01	$F_{Cl-H}^{rep}$	3,94943E+00
$C_{Cl-H}^{rep}$	4,49038E-01	$B_{L-Cl_2}^{ind}$	5,99726E+01	$G_{Cl-H}^{rep}$	1,75712E+00
$B_{H-Cl_2}^{ele}$	7,26975E-01	$C_{H-Cl_2}^{ind}$	4,01002E+01		
$B_{M-Cl_2}^{ele}$	3,48180E-01	$C_{M-Cl_2}^{ind}$	-1,00137E+01		

# Chapitre 13

## Calcul d'erreurs

moyenne	1a,1b,1c sans le mur répulsif	1a,1b,1c avec le mur répulsif	points supplémentaires	total sans le mur répulsif	total avec le mur répulsif
surface empirique sans induction	-92,86	-146,32	39,73	-93,10	-137,16
surface empirique avec induction	-49,77	-22,60	169,06	-47,31	-13,17
<i>fit</i> SAPT 1	473,46	2827,57	3493,41	546,40	2860,34
<i>fit</i> total 1	2993,86	41153,17	36061,12	3660,29	40902,57
<i>fit</i> total 2	-3842,66	-10091,19	-18936,60	-4544,27	-10526,49
<i>fit</i> SAPT 2	-81,74	52700,76	30160,09	-100,20	51591,48
<i>fit</i> total 3	-12,47	135,22	1087,77	48,02	182,10
<i>fit</i> total 4	-205,42	-45,60	593,95	-148,41	-14,12
<i>fit</i> total 5	-22,80	-11,37	137,80	-22,89	-4,03
<i>fit</i> total 6	16,03	691,42	542,84	41,37	684,11
<i>fit</i> SAPT 3	-65,53	-419,50	-642,41	-111,53	-430,47
<i>fit</i> total 7	97,12	70,02	211,95	91,71	77,00
<i>fit</i> total 8	76,31	25,95	358,40	81,84	42,31
<i>fit</i> total 9	-59,44	30,85	370,92	-44,07	47,59
<i>fit</i> total 9 avec <i>cut-off</i>	-61,04	-231,75	205,36	-46,06	-210,24
<i>fit</i> total 10	-82,29	-119,85	565,78	-45,10	-86,11
<i>fit</i> TIP5P	2,43	1,43	299,82	12,79	16,12
<i>fit</i> NE6	-35,46	-17,97	656,70	-1,34	15,24

	écart type						valeur efficace					
	1a,1b,1c sans les points dans le mur répulsif	1a,1b,1c avec les points dans le mur répulsif	points supplé- men- taires	total sans les points dans le mur répulsif	total avec les points dans le mur répulsif	1a,1b,1c sans les points dans le mur répulsif	1a,1b,1c avec les points dans le mur répulsif	points supplé- men- taires	total sans les points dans le mur répulsif	total avec les points dans le mur répulsif		
surface empirique sans induction	130,65	654,67	760,33	207,57	660,64	160,15	670,16	746,02	227,25	674,09		
surface empirique avec induction	104,59	568,08	820,92	191,79	583,46	115,70	567,95	821,91	197,31	583,04		
<i>fit</i> SAPT 1	1197,24	9837,38	7215,59	1290,62	9720,47	1285,98	10225,89	7885,82	1400,01	10123,39		
<i>fit</i> total 1	7212,72	131822,72	98969,68	9287,45	130327,47	7800,52	137966,79	103458,21	9971,79	136472,83		
<i>fit</i> total 2	6490,79	18350,40	20114,44	8335,90	18519,00	7535,54	20925,40	27331,33	9484,84	21285,80		
<i>fit</i> SAPT 2	256,55	259659,26	154448,88	655,61	255443,45	268,93	264689,84	154304,60	662,40	260354,74		
<i>fit</i> total 3	38,14	598,36	1779,19	396,85	729,91	40,08	612,84	2054,79	399,25	751,58		
<i>fit</i> total 4	254,73	730,58	1618,71	468,32	806,63	326,97	731,25	1693,58	490,71	805,96		
<i>fit</i> total 5	61,66	236,13	905,30	185,56	304,71	65,67	236,16	897,65	186,74	304,43		
<i>fit</i> total 6	184,19	4821,42	621,53	240,19	4703,10	184,64	4865,80	815,80	243,43	4748,01		
<i>fit</i> SAPT 3	234,21	1841,90	4163,14	749,71	2011,98	242,91	1887,21	4129,31	757,02	2055,58		
<i>fit</i> total 7	142,00	418,09	1285,33	301,68	495,31	171,87	423,48	1277,08	314,95	500,77		
<i>fit</i> total 8	169,91	444,31	975,11	255,81	487,72	186,06	444,60	1020,42	268,28	489,07		
<i>fit</i> total 9	72,18	349,20	749,46	126,46	384,63	93,43	350,20	822,68	133,77	387,19		
<i>fit</i> total 9 avec <i>cut-off</i>	73,16	742,43	347,29	125,14	733,95	95,21	777,02	397,44	133,20	762,78		
<i>fit</i> total 10	98,51	354,95	828,55	270,62	417,51	128,26	374,29	989,52	274,01	425,89		
<i>fit</i> TIPSP	84,94	534,32	403,11	124,53	532,25	84,86	533,77	495,87	125,03	531,97		
<i>fit</i> NE6	71,60	344,87	744,92	231,17	400,85	79,81	344,98	981,82	230,89	400,74		

## **Septième partie**

### **Bibliographie**

# Bibliographie

- [1] J. C. Farman, B. G. Gardiner, J. D. Shanklin, *Nature* **315**, 207 (1985).
- [2] S. Solomon, *Reviews of geophysics* **37**(3), 275 (1999).
- [3] M. Molina, F. S. Rowland, *Nature* **249**, 810 (1974).
- [4] R. P. Wayne, et al., *Atmospheric Environment* **29**(20), 2677 (1995).
- [5] G. L. Bras, in J. R. Holton (ed.), *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, pp. 352 – 359. Academic Press, Oxford (2003).
- [6] D. Toohey, in J. R. Holton (ed.), *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, pp. 2167 – 2174. Academic Press, Oxford (2003).
- [7] P. S. Monks, *chemical society reviews* **34**, 376 (2005).
- [8] J. A. Pyle, in J. R. Holton (ed.), *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, pp. 1627 – 1636. Academic Press, Oxford (2003).
- [9] G. Brasseur, et al., *Atmospheric Environment* **32**(13), 2329 (1998).
- [10] J. L. Collett, P. Herckes, in J. R. Holton (ed.), *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, pp. 451 – 459. Academic Press, Oxford (2003).
- [11] C. Boxe, A. Saiz-Lopez, *Polar Science* **3**(1), 73 (2009).
- [12] M. J. Molina, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **25**(11), 2535 (1991).
- [13] M. J. Molina, *Pure et Appl. Chem.* **68**(9), 1749 (1996).

- [14] J. B. Gilman, et al., *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**(21), 10223 (2010).
- [15] H. W. Jacobi, S. Morin, J. W. Bottenheim, *J. geophys. res., Atmospheres* **115**(D17302) (2010).
- [16] L. A. Barrie, J. W. Bottenheim, R. C. Schnell, P. J. Crutzen, R. A. Rasmussen, *Nature* **334**, 138 (1988).
- [17] J. W. Bottenheim, et al., *J. geophys. res.* **95**, 18555 (1990).
- [18] B. T. Jobson, et al., *J. geophys. res.* **99**, 25355 (1994).
- [19] A. D. Keil, P. B. Shepson, *J. geophys. res.* **111**(D17303) (2006).
- [20] K. A. Read, A. C. Lewis, R. A. Salmon, A. E. Jones, S. Bauguitte, *Tellus* **59**(1), 22 (2007).
- [21] B. J. Finlayson-Pitts, F. E. Livingston, H. N. Berko, *Nature* **343**, 622 (1990).
- [22] S. M. Fan, D. J. Jacob, *Nature* **359**, 522 (1992).
- [23] A. Yabushita, M. Kawasaki, S. Sato, *J. Phys. Chem. A* **107**, 1472 (2003).
- [24] A. Yabushita, Y. Inoue, T. Senga, M. Kawasaki, S. Sato, *J. Phys. Chem. B* **106**, 3151 (2002).
- [25] J. B. Giorgi, F. Y. Naumkin, J. C. Polanyi, S. A. Raspopov, N. S. K. Sze, *J. Chem. Phys.* **112**(21), 9569 (2000).
- [26] M. Oncak, P. Slavicek, V. Poterya, M. Farnik, U. Buck, *J. Phys. Chem. A* **112**(24), 5344 (2008).
- [27] M. Oncak, P. Slavicek, M. Farnik, U. Buck, *J. Phys. Chem. A* **115**, 6155 (2011).
- [28] M. H. Alexander, B. Pouilly, T. Duhoo, *J. Chem. Phys.* **99**(3), 1752 (1993).
- [29] S. Wattequand, et al., *Chem. phys. lett.* **406**, 202 (2005).
- [30] S. Wattequand, et al., *J. Chem. Phys.* **127**(164717) (2007).
- [31] S. Wattequand, et al., *J. Chem. Phys.* **131**(1943303) (2009).

- [32] S. Wattequand, et al., *J. Chem. Phys.* **131**(049905) (2009).
- [33] S. Woittequand, *Etude théorique de la photodissociation de petites molécules adsorbées à la surface de la glace : Application aux molécules HCl et HF*, Ph.D. thesis, Laboratoire de physique des lasers, atomes et molécules, Université des sciences et technologies de lille 1 (2007).
- [34] B. Pouilly, M. Monnerville, *Chemical physics* **238**(3), 437 (1998).
- [35] G. Peoux, M. monnerville, T. Duhoo, B. Pouilly, *J. Chem. Phys.* **107**(1), 70 (1997).
- [36] M. Monnerville, B. Pouilly, *Chem. phys. lett.* **294**(6), 473 (1998).
- [37] J. Trin, M. Monnerville, B. Pouilly, H. D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **118**(2), 600 (2003).
- [38] B. Pouilly, M. monnerville, F. Gatti, H. D. Meyer, *J. Chem. Phys.* **122**(18), 184313 (2005).
- [39] J. P. D. Abbatt, *Chem. rev.* **103**(12), 4783 (2003).
- [40] E. F. van Dishoeck, *Faraday discuss.* **109**, 31 (1998).
- [41] Q. Zhang, V. Buch, *J. Chem. Phys.* **92**(2), 1512 (1990).
- [42] P. J. Crutzen, F. Arnold, *Nature* **324**, 651 (1986).
- [43] M. J. Molina, et al., *Science* **261**(5127), 1418 (1993).
- [44] A. J. Prenni, M. A. Tolbert, *Accounts of chemical research* **34**(7), 545 (2001).
- [45] M. J. Molina, *Chemistry of the atmosphere : its impact on global change*. eD. J. G. Clavert, Blackwell ScienT. PuB. Oxford (1994).
- [46] L. Pauling, *J. am. chem. soc.* **57**(12), 2680 (1935).
- [47] J. D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**(8), 515 (1933).
- [48] E. M., Schulson, in *Encyclopedia of Materials : Science and Technology*, pp. 4006 – 4018. Elsevier (2001).

- [49] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The structure and properties of water*. Oxford university press, New York (1969).
- [50] V. F. Petrenko, R. W. Whitworth, *Physics of ice*. Oxford university press, New York (1999).
- [51] P. L. M. Plummer, *Physics and Chemistry of ice*. Hokkaido university press, Sapporo (1992).
- [52] C. Manca, A. Allouche, *J. Chem. Phys.* **114**(9), 4226 (2000).
- [53] J. P. Devlin, V. Buch, *J. Phys. Chem. B* **101**(32), 6095 (1997).
- [54] V. Buch, J. P. Devlin, *J. Chem. Phys.* **94**(5), 4091 (1990).
- [55] J. P. Devlin, V. Buch, *J. Phys. Chem.* **99**(45), 16534 (1995).
- [56] C. Toubin, et al., *J. Chem. Phys.* **114**(14), 6371 (2001).
- [57] Y. Furukawa, H. Nada, *Advances in the understanding of crystal growth mechanisms*. Elsevier science publishers, Amsterdam (1997).
- [58] D. B. hole, P. Wilson, *J. Phys. Chem.* **97**(42), 11053 (1993).
- [59] M. Elbaum, S. G. Lipson, J. G. Dash, *Journal of crystal growth* **129**(3 - 4), 491 (1993).
- [60] H. Dosch, A. Lied, J. H. Bilgram, *Surf. sci.* **327**(1 - 2), 145 (1995).
- [61] H. Dosch, A. Lied, J. H. Bilgram, *Surf. sci.* **366**(1), 43 (1996).
- [62] N. Materer, et al., *Surf. sci.* **381**(2 - 3), 190 (1997).
- [63] X. Wei, P. B. Miranda, Y. R. Shen, *Phys. rev. letters* **86**(8), 1554 (2001).
- [64] F. M. Geiger, A. C. Tridico, J. M. Hicks, *J. Phys. Chem. B* **103**(39), 8205 (1999).
- [65] Y. R. Shen, *Solid state communications* **106**(7), 399 (1998).
- [66] B. J. Gertner, J. T. Hynes, *science* **271**(5255), 1563 (1996).



- [67] O. A. Karim, A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **89**(11), 6889 (1988).
- [68] G. T. Gao, X. C. Zeng, H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **112**(19), 8534 (2000).
- [69] G. J. Kroes, *Surf. sci.* **275**, 365 (1992).
- [70] J. A. Hayward, A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **114**(8), 3713 (2001).
- [71] W. Pfalzgraff, S. Neshyba, M. Roeselova, *J. Phys. Chem. A* **115**(23), 6184 (2011).
- [72] H. Nada, Y. Furukawa, *Surf. sci.* **446**(1 - 2), 1 (2000).
- [73] S. Casassa, P. Ugliengo, C. Pisani, *J. Chem. Phys.* **106**(19), 8030 (1997).
- [74] V. Buch, H. Groenzin, I. li, M. J. Shultz, E. Tosatti, *PNAS* **105**(16), 5969 (2008).
- [75] T. Ikeda-Fukazawa, K. Kawamura, *J. Chem. Phys.* **120**(3), 1395 (2004).
- [76] F. Paesani, G. A. Voth, *J. Phys. Chem. C* **112**(2), 324 (2008).
- [77] M. Born, T. V. Karman, *Physik Zeitung* **13**, 297 (1912).
- [78] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**(2), 926 (1983).
- [79] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. F. an C. Vega, *J. Chem. Phys.* **122**, 234511 (2005).
- [80] J. L. F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **123**(23), 234505 (2005).
- [81] L. X. Dang, B. C. Garrett, *J. Chem. Phys.* **99**(4), 2972 (1993).
- [82] L. X. Dang, T. M. Chang, *J. Chem. Phys.* **106**(19), 8149 (1997).
- [83] H. A. Stern, F. Rittner, B. J. Berne, R. A. Friesner, *J. Chem. Phys.* **115**(5), 2237 (2001).
- [84] M. W. Mahoney, W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **112**(20), 8910 (2000).
- [85] H. Nada, J. P. J. M. van der Eerden, *J. Chem. Phys.* **118**(16), 7401 (2003).
- [86] B. Guillot, *J. mol. liq.* **101**(1), 219 (2002).
- [87] M. A. Gonzalez, J. L. F. Abascal, *J. Chem. Phys.* **135**, 224516 (2011).

- [88] D. E. Smith, A. D. J. Haymet, *J. Chem. Phys.* **96**(11), 8450 (1992).
- [89] S. Picaud, *J. Chem. Phys.* **125**, 174712 (2006).
- [90] C. Vega, J. L. F. Abascal, M. M. Conde, J. L. Aragones, *Faraday discuss.* **141**, 251 (2009).
- [91] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.* **91**(24), 6269 (1987).
- [92] L. Viererblova, J. Kolafa, *Phys. chem. chem. phys.* **13**(44), 19925 (2011).
- [93] N. S. Bayliss, *Transactions of the faraday society* **33**, 1339 (1937).
- [94] R. G. Aickin, N. S. Bayliss, *Transactions of the faraday society* **33**, 1333 (1937).
- [95] D. Maric, J. P. Burrows, R. Meller, G. K. Moortgat, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* **70**(3), 205 (1993).
- [96] Y. Matsumi, K. Tonokura, M. Kawasaki, *J. Chem. Phys.* **97**(2), 1065 (1992).
- [97] P. C. Samartzis, B. L. G. Bakker, T. P. Rakitzis, D. H. Parker, T. N. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.* **110**(1), 5201 (1999).
- [98] P. C. Samartzis, I. Sakellariou, T. G. an T. N. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.* **107**, 43 (1997).
- [99] A. J. Alexander, et al., *J. Chem. Phys.* **113**(20) (2000).
- [100] G. E. Gibson, O. K. Rice, N. S. Bayliss, *Phys. rev.* **44**(3), 193 (1933).
- [101] D. B. Kokh, A. B. Alekseyev, R. J. Buenker, *J. Chem. Phys.* **120**(24), 11549 (2004).
- [102] M. Molina, T. Tso, L. Molina, F. Wang, *Science* **238**(4831), 1253 (1987).
- [103] L. S. E. R. Lejonthum, P. U. Andersson, M. B. Nagard, J. B. C. Pettersson, *J. Phys. Chem. B* **110**, 23497 (2006).
- [104] J. D. Graham, J. T. Roberts, *J. Phys. Chem. B* **104**, 978 (2000).
- [105] S. F. Banham, A. B. Horn, T. G. K. J. R. Sodeau, *Faraday discuss.* **100**, 321 (1995).

- [106] H. A. Donsig, D. Herridge, J. C. Vickerman, *J. Phys. Chem. A* **102**, 2302 (1998).
- [107] Z. F. Liu, C. K. Siu, J. S. Tse, *Chem. phys. lett.* **311**, 93 (1999).
- [108] Z. F. Liu, C. K. Siu, J. S. Tse, *Chem. phys. lett.* **309**, 335 (1999).
- [109] T. X. Wang, D. W. Margerum, *Inorg. Chem.* **33**, 1050 (1994).
- [110] M. I. Bernal-Uruchurtu, R. Hernandez-Lamoneda, K. C. Janda, *J. Phys. Chem. A* **113**(19), 5496 (2009).
- [111] J. B. Davey, A. C. Legon, M. A. Thumwood, *J. Chem. Phys.* **114**(14), 6190 (2001).
- [112] *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** Å©, pages = (2010).
- [113] R. Hernandez-Lamoneda, V. H. U. Rosas, M. I. Bernal-Uruchurtu, N. Halberstadt, K. C. Janda, *J. Phys. Chem. A* **112**, 89 (2008).
- [114] F. M. Geiger, J. M. Hicks, A. C. de Dios, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1514 (1998).
- [115] R. Franklin-Mergarejo, et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 7563 (2009).
- [116] D. P. Schofield, K. D. Jordan, *J. Phys. Chem. A* **111**, 7690 (2007).
- [117] C. Samartzis, B. L. G. Bakker, T. P. Rakitzis, D. H. Parker, T. N. Kitsopoulos, *J. Chem. Phys.* **110**(11), 5201 (1999).
- [118] K. Johnsson, A. Engdahl, P. Ouis, B. Nelander, *J. Phys. Chem.* **96**, 5778 (1992).
- [119] B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts, *Chemistry of the upper and lower atmosphere : theory, experiments and applications*. San Diego : Academic Press (2000).
- [120] J. H. Butler, in J. R. Holton (ed.), *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, pp. 2162 – 2167. Academic Press, Oxford (2003).
- [121] J. H. Butler, *Nature* **403**, 260 (2000).
- [122] T. E. Graedel, W. C. Keene, *Global biochemical cycles* **9**(1), 47 (1995).
- [123] R. A. Rasmussen, L. E. Rasmussen, M. A. Khalil, R. W. Dalluge, *J. geophys. res. : atmospheres* **85**, 7350 (1980).

- [124] D. B. Harper, *Nature* **315**, 55 (1985).
- [125] R. Watling, D. B. Harper, *mycological research* **102**(7), 769 (1998).
- [126] Y. Yokouchi, M. Ikeda, Y. Inuzuka, T. Yukawa, *Nature* **416**, 163 (2002).
- [127] J. M. Lobert, W. C. Keene, J. A. Logan, R. Yevich, *J. geophys. res. : atmospheres* **104**, 8373 (1999).
- [128] P. J. Crutzen, L. E. Heidt, J. P. Krasnec, W. H. Pollock, W. Seiler, *Nature* **282**(5736), 253 (1979).
- [129] W. C. Keene, et al., *J. geophys. res. : atmospheres* **104**, 8429 (1999).
- [130] J. E. Lovelock, *nature* **256**, 193 (1975).
- [131] Y. Yokouchi, et al., *Nature* **403**, 295 (2000).
- [132] M. Bill, R. C. Rhew, R. F. Weiss, A. H. Goldstein, *Geophysical research letters* **29**(4) (2002).
- [133] R. C. Rhew, B. R. Miller, R. F. Weiss, *nature* **403**, 292 (2000).
- [134] M. A. Henderson, G. E. Mitchell, J. M. White, *Surf. sci.* **184**, L325 (1987).
- [135] H. Yamataka, M. Aida, *Chem. phys. lett.* **289**, 105 (1998).
- [136] K. . Magrini, S. C. Gebhard, B. E. Koel, J. L. Falconer, *Surf. sci.* **248**, 93 (1991).
- [137] Y. Gu, T. Kar, S. Scheiner, *J. am. chem. soc.* **121**(40), 9411 (1999).
- [138] E. S. Kryachko, T. Zeegers-Huyskens, *J. Phys. Chem. A* **105**, 7118 (2001).
- [139] N. Dozova, L. Krim, M. E. Alikhani, N. Lacome, *J. Phys. Chem. A* **109**, 10273 (2005).
- [140] N. Dozova, L. Krim, M. E. Alikhani, N. Lacome, *J. Phys. Chem. A* **111**, 10055 (2007).
- [141] M. Aida, H. Yamataka, M. Dupuis, *Chem. phys. lett.* **292**, 474 (1998).

- [142] X. L. Zhou, J. M. White, *Surf. sci.* **194**(3), 438 (1988).
- [143] B. L. Maschhoff, M. J. Ledema, M. Kwini, J. P. Cowin, *Surf. sci.* **359**, 253 (1996).
- [144] R. M. Shields, B. Temelso, K. A. Archer, T. E. Morrell, G. C. Shields, *J. Phys. Chem. A* **114**(43), 11725 (2010).
- [145] E. M. Mas, et al., *J. Chem. Phys.* **113**(16), 6687 (2000).
- [146] Y. Wang, J. M. Bowman, *J. Chem. Phys.* **135**(13), 131101 (2011).
- [147] K. Harper, et al., *J. Phys. Chem. A* **113**, 2015 (2009).
- [148] H. Pasalic, M. Roeselova, H. Lischka, *J. Phys. Chem. B* **115**(8), 1807 (2011).
- [149] M. R. Hestenes, E. Stiefel, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **49**(6), 409 (1952).
- [150] P. N. M. Hoang, S. Picaud, 'Méthodes numériques appliquées aux interfaces : Cours de 3ème cycle' (1995).
- [151] H. Goldstein, *Classical mechanics*. Addison-Wesley, reading MA. (1980).
- [152] L. Verlet, *Phys. rev.* **159**, 98 (1967).
- [153] *Methods in computational physics* **9**, 135 (1970).
- [154] R. W. Hockney, S. P. Goel, J. Eastwood, *J. comput. phys.* **14**, 148 (1974).
- [155] B. Hess, C. Kutzner, D. van der Spoel, E. Lindahl, *J. Chem. Theory Comput.* **4**, 435 (2008).
- [156] D. van der Spoel, et al., *J. comput. chem.* **26**, 1701 (2005).
- [157] E. Lindahl, B. Hess, D. van der Spoel, *J. Mol. Mod.* **7**, 306 (2001).
- [158] H. J. C. Berendsen, D. van der Spoel, R. van Drunen, *Comp. Phys. Comm.* **91**, 43 (1995).
- [159] D. J. Evans, S. Murad, *molecular physics* **34**(2), 327 (1977).

- [160] D. Fincham, *CCP5 Information Quaterly* **2**, 6 (1981).
- [161] J. P. Ryckaert, G. Ciccotti, H. J. C. Berendsen, *J. comput. phys.* **23**(3), 327 (1977).
- [162] S. Miyamoto, P. A. Kollman, *J. comput. chem.* **13**.
- [163] B. Hess, H. Bekker, H. J. C. Berendsen, J. G. E. M. Fraaije, *J. comput. chem.* **18**, 1463 (1997).
- [164] T. L. Hill, *Statistical mechanics*. McGraw-Hill, New-York (1956).
- [165] D. A. McQuarrie, *Statistical mechanics*. Harper and Row, New York (1976).
- [166] M. Allen, D. Tildesley. Clarendon Press, Oxford (1987).
- [167] S. Nose, *molecular physics* **52**(2), 255 (1984).
- [168] W. G. Hoover, *Phys. rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [169] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak, *J. Chem. Phys.* **81**(8), 3684 (1984).
- [170] D. van der Spoel, et al., *Gromacs user manual version 4.5* (2010).
- [171] G. Bussi, D. Donadio, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **126**(014101), 1 (2007).
- [172] G. J. Kroes, D. C. Clary, *J. Phys. Chem.* **96**, 7079 (1992).
- [173] A. J. Stone, *The theory of intermolecular forces*. Clarendon press . oxford (1996).
- [174] C. Vega, J. L. F. Abascal, M. M. Conde, J. L. Aragoes, *Faraday discuss.* **141**, 251 (2009).
- [175] P. J. Knowles, H. J. Werner, *Chem. phys. lett.* **145**(6), 514 (1988).
- [176] H. J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **89**(9), 5803 (1988).
- [177] E. R. Davidson, D. W. Silver, *Chem. phys. lett.* **52**(3), 403 (1977).
- [178] A. K. Wilson, T. van Mourik, T. H. J. Dunning, *J. mol. struct. : THEOCHEM* **368**, 339 (1996).

- [179] T. H. Dunning, K. A. Peterson, A. K. Wilson, *J. Chem. Phys.* **114**(21), 9244 (2001).
- [180] K. Cahill, V. A. Parsegian, *J. Chem. Phys.* **121**(22), 10839 (2004).
- [181] J. A. Coxon, *J. mol. spectrosc.* **82**, 264 (1980).
- [182] P. M. Morse, *Phys. rev.* **34**(1), 57 (1929).
- [183] D. A. McQuarrie, J. D. Simon, *Physical chemistry. A molecular approach.* edition originale : University science book, traduction française : Dunod, Paris (1997).
- [184] E. Fues, *annalen der physik* **385**(12), 367 (1926).
- [185] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, vol. 4. Van Nostrand Reinhold, Princeton (1979).
- [186] R. J. LeRoy, R. B. Bernstein, *J. mol. spectrosc.* **37**(1), 109 (1971).
- [187] L. G. M. deMacedo, W. A. deJong, *J. Chem. Phys.* **128**(4), 041101 (2008).
- [188] R. A. Buckingham, *Proceeding of the royal society A* **168**, 264 (1938).
- [189] R. A. Buckingham, J. Corner, *Proceedings of the royal society A* **189**(1016), 118 (1947).
- [190] M. Born, J. E. Meyer, *Zeitschrift fur physik a hadrons and nuclei* **75**(1), 1 (1932).
- [191] J. Hepburn, G. Scoles, R. Penco, *Chem. phys. lett.* **36**, 451 (1975).
- [192] R. Ahlrichs, P. Penco, G. Scoles, *Chemical physics* **19**, 119 (1977).
- [193] J. C. Slater, J. G. Kirkwood, *Phys. rev.* **37**, 682 (1931).
- [194] W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **77**(7), 4156 (1982).
- [195] M. J. O. Deegan, P. J. Knowles, *Chem. phys. lett.* **227**(3), 321 (1994).
- [196] B. Jeziorski, R. Moszynski, K. Szalewicz, *Chem. rev.* **94**(7), 1887 (1994).
- [197] C. Moller, M. S. Plesset, *Phys. rev.* **46**(7), 618 (1934).
- [198] C. J. Burnham, S. S. Xantheas, M. Leslie, *J. Chem. Phys.* **110**(9), 4566 (1999).

- [199] J. Mitroy, M. W. J. Bromley, *Phys. rev. A* **71**, 042701 (2005).
- [200] A. Dalgarno, W. D. Davidson, *The calculation of van der waals interaction*, vol. 2 of *advances in atomic and molecular physics*. Academic press (1966).
- [201] A. J. Stone, *Chem. phys. lett.* **83**(2), 233 (1981).
- [202] L. V. Slipchenko, M. S. Gordon, *J. comput. chem.* **28**(1), 276 (2006).
- [203] M. A. Freitag, M. S. Gordon, J. H. Jensen, W. J. Stevens, *J. Chem. Phys.* **112**(17), 7300 (2000).
- [204] C. A. Coulson, *Proceedings of the cambridge philosophical society* **38**(02), 210 (1942).
- [205] E. Fermi, *Zeitschrift fur physik a hadrons and nuclei* **36**(11), 902 (1926).
- [206] J. A. Coxon, *Molecular Spectroscopy*, no. 1. Chemical Society, London (1973).
- [207] R. G. Aickin, N. S. Bayliss, *Transactions of the faraday society* **33**, 1333 (1937).
- [208] J. D. Graham, J. F. Roberts, *J. Phys. Chem.* **98**, 5974 (1994).
- [209] P. J. Linstrom, W. G. Mallard. National Institute of Standards and technology, gaithersburg MD, 20899.
- [210] J. M. Wang, R. M. Wolf, J. M. Caldwell, P. A. Kollman, D. A. Case, *J. comput. chem.* **25**(9), 1157 (2004).
- [211] D. L. Veenstra, D. M. Ferguson, P. A. Kollman, *J. comput. chem.* **13**(8), 971 (1992).
- [212] T. Fox, P. A. Kollman, *J. Phys. Chem. B* **102**(41), 8070 (1998).
- [213] T. Darden, D. York, L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **98**, 10089 (1993).
- [214] U. Essmann, et al., *J. Chem. Phys.* **103**, 8577 (1995).
- [215] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in fortran 77 and 90 (second edition)*, vol. 1 (Fortran 77), vol. 2 (Fortran 90). Cambridge university press (1992, 1996).



# Index

- électrostatique, 68, 106
- énergie potentielle interne, 62, 173, 266
- équation de mouvement, 34
- équilibration, 51
- état excité, 172, 279
- état fondamental, 65, 267
  
- algorithme de Verlet, 37
- algorithme leap-frog, 38
- angles d'Euler, 40, 73
  
- calcul d'erreur, 85
- CH<sub>3</sub>Cl, 28, 212
- chemin de dissociation, 26
- Cl<sub>2</sub>, 22, 62, 173, 192
- conditions initiales, 50
- conditions périodiques, 47
- contraintes, 47
- cut-off, 112
  
- développement multipolaire, 68, 94
- dispersion, 67, 104
- distribution statistique, 27
- dynamique moléculaire, 34
  
- ensemble canonique, 48
- forces, 264
- glace, 15, 19, 60
- induction, 94, 111
- interaction Cl<sub>2</sub>-glace, 65
- interaction Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, 23, 54, 175
- matrice de rotation, 41
- minimisation(gradient conjugué), 31
- modèle TIP4P, 20, 60
- moyenne temporelle, 49
  
- Nose-Hoover, 52
  
- pénétration de charge, 106, 111
- potentiel NE6, 162
- potentiel TIP5P, 155
  
- quaternion, 44
  
- répulsion, 66, 104
  
- surface d'énergie potentielle, 60, 172, 267,  
279
  
- thermostat, 51

# Liste des symboles

CCSD(T) Coupled-Cluster with Single and Double and perturbative Triple excitations

MP2 Second order Moller Plesset perturbation theory

RKR Rydberg-Klein-Rees

SAPT Symetry Adapted Perturbation Theory

SCF self consistent field (champs auto-cohérent)

PME Particle-mesh Ewald

TIP4P four-point transferable intermolecular potential

fit SAPT ajustement des paramètres de la fonction servant à représenter la surface de potentiel pour chaque contribution prise de manière individuelle sur les résultats des calculs SAPT

fit total ajustement des paramètres de la fonction servant à représenter la surface de potentiel pour la totalité des contributions sur les calculs CCSD(T)

# Summary

The interaction between atmospheric ice particles and halogenated molecules generated much interest in the recent years. Indeed, these species can produce destructive radicals for the ozone layer, these reactions being enhanced at the ice surface. The first part of this thesis presents the development of a potential energy surface describing the Cl<sub>2</sub>-ice interaction, on the basis of ab initio data describing the ground and the first excited states for the Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O dimer.

The second part is dedicated to the adsorption of Cl<sub>2</sub> and CH<sub>3</sub>Cl on a hexagonal ice surface at stratospheric temperatures. The dynamics of Cl<sub>2</sub> at the ice surface was studied at 190 K and 235 K by implementing the developed potential energy surface in a classical molecular dynamics program. According to these simulations, the Cl<sub>2</sub> molecule adsorbs nearly flat on top of the ice surface. The results suggest the interaction between the molecule and the surface is rather weak, the pollutant molecule diffusing freely at the surface.

Since, a classical force field was available to describe the CH<sub>3</sub>Cl interaction with the ice surface, the adsorption of methyl chloride on ice was investigated using the GROMACS package. The main result is that at 235 K the molecule is adsorbed with the chlorine-carbon axis nearly parallel to the ice surface plane, the methyl group pointing toward the ice and the chloride toward the gas phase. Similarly to Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>Cl forms weak bonds with the surface and consequently, does not remain trapped in a given adsorption site.

# Résumé

L'interaction entre les particules de glace présentes dans l'atmosphère et les molécules halogénées a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années. En effet, ces molécules, en interaction avec la glace, peuvent produire des radicaux destructeurs pour la couche d'ozone. La première partie de cette thèse est consacrée à la détermination d'une surface d'énergie potentielle paramétrée sur des données ab initio reproduisant l'interaction entre  $\text{Cl}_2$  et une molécule d'eau puis l'interaction entre  $\text{Cl}_2$  et le substrat de glace pour les états fondamental et excité.

La seconde partie traite de l'adsorption de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur une surface de glace. L'adsorption de la molécule de  $\text{Cl}_2$  a été étudiée à 190 K et 235 K à l'aide d'un programme de dynamique moléculaire classique dans lequel nous avons implémenté le champ de forces issue de la paramétrisation développée en première partie. Nous avons pu observer que la molécule s'adsorbe en faisant un angle de  $80^\circ$  avec la normale à la surface. De plus, la molécule, faiblement liée à la surface, est très mobile sur celle-ci.

L'adsorption de la molécule  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur la glace a été étudiée à l'aide d'un logiciel commercial (GROMACS) à une température de 235 K. L'étude de la dynamique nous a appris que la molécule est adsorbée de manière à ce que l'axe chlore - carbone soit presque parallèle à la surface, le groupement méthyle pointant vers cette dernière et le chlore vers la phase gaz. Comme pour  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  est plutôt faiblement lié à la surface et est particulièrement mobile sur celle-ci.

# Résumé

L'interaction entre les particules de glace présentes dans l'atmosphère et les molécules halogénées a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années. En effet, ces molécules, en interaction avec la glace, peuvent produire des radicaux destructeurs pour la couche d'ozone. La première partie de cette thèse est consacrée à la détermination d'une surface d'énergie potentielle paramétrée sur des données ab initio reproduisant l'interaction entre  $\text{Cl}_2$  et une molécule d'eau puis l'interaction entre  $\text{Cl}_2$  et le substrat de glace pour les états fondamental et excité.

La seconde partie traite de l'adsorption de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur une surface de glace. L'adsorption de la molécule de  $\text{Cl}_2$  a été étudiée à 190 K et 235 K à l'aide d'un programme de dynamique moléculaire classique dans lequel nous avons implémenté le champ de forces issue de la paramétrisation développée en première partie. Nous avons pu observer que la molécule s'adsorbe en faisant un angle de  $80^\circ$  avec la normale à la surface. De plus, la molécule, faiblement liée à la surface, est très mobile sur celle-ci.

L'adsorption de la molécule  $\text{CH}_3\text{Cl}$  sur la glace a été étudiée à l'aide d'un logiciel commercial (GROMACS) à une température de 235 K. L'étude de la dynamique nous a appris que la molécule est adsorbée de manière à ce que l'axe chlore - carbone soit presque parallèle à la surface, le groupement méthyle pointant vers cette dernière et le chlore vers la phase gaz. Comme pour  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{Cl}$  est plutôt faiblement lié à la surface et est particulièrement mobile sur celle-ci.

## Mots-clés :

Halogène

Glace

Adsorption

Paramétrisation

Surface de potentiel

Dynamique moléculaire

Chlore

Ab initio